

ÜBER β -KETOPROPAN-SULTONE
UND -SULTAME

Gustav Drasch

1973



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ÜBER β -KETOPROPAN-SULTONE UND -SULTAME

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München



vorgelegt von
Gustav Drasch
aus Pähl

München 1973



1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. -D. Stachel
2. Berichterstatter: Prof. Dr. F. Eiden

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Dezember 1973

Meiner Frau
und meinen Eltern
gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Ludwig-Maximilians-Universität München auf Anregung und unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Hans-Dietrich Stachel
angefertigt.

Für die großzügige Förderung und Unterstützung dieser Arbeit spreche ich Herrn Professor Dr. H. -D. Stachel meinen herzlichen Dank aus.

Für ihre Mitarbeit danke ich Frau Stekker, Fräulein Etter und Herrn Seligmann.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

ALLGEMEINER TEIL

Einleitung	1
1. 1,2-Oxathiolan-4-on-2,2-dioxide	6
a) Darstellung	6
b) Struktur 3-unsubstituierter 1,2-Oxathiolan-4-on-2,2-dioxide	12
c) Umsetzungen 3-unsubstituierter 1,2-Oxathiolan-4-on-2,2-dioxide	16
Alkylierung	17
Bromierung und Nitrosierung	18
Acylierung	23
Formylierung	37
Umsetzung mit Carbonylverbindungen	46
Mannich Reaktion	47
Umsetzung mit Diazoniumsalz	49
Umsetzung mit Aminen	50
Umsetzung mit organischen Phosphorverbindungen	52
d) Struktur und Umsetzungen der 3-Carbäthoxy-Verbindung	57
e) Struktur der 3-Phenyl-Verbindungen	59
f) Umsetzungen der 3-Phenyl-Verbindungen	63
g) Vergleich der 1,2-Oxathiolan-4-on-2,2-dioxide mit den Tetronsäuren	66
2. 1,2-Thiazolidin-4-on-1,1-dioxide	68
a) Darstellung und Struktur	68
b) Umsetzungen	72
3. 1,3-Oxathiolan-5-on-3,3-dioxide	74
a) Darstellung und Struktur	74
b) Umsetzungen	77

	Seite
4. 1,3-Thiazolidin-4-on-1,1-dioxide	79
a) Darstellung und Struktur	79
b) Umsetzungen	81
5. Zusammenfassung	83

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Herstellung der Sulfonsäureester <u>1 - 9</u>	85
2. Methansulfony-essigsäureäthylester (<u>1</u>)	85
3. 2-Methansulfony-propionsäureäthylester (<u>2</u>)	86
4. 2-Methansulfony-2-methyl-propionsäureäthylester (<u>3</u>)	86
5. (Carbäthoxy-methansulfony)-essigsäure-äthylester (<u>4</u>)	86
6. 2-(Carbäthoxy-methansulfony)-propionsäureäthylester (<u>5</u>)	87
7. 2-(Carbäthoxy-methansulfony)-2-methyl-propionsäureäthylester (<u>6</u>)	87
8. Phenylmethansulfony-essigsäureäthylester (<u>7</u>)	87
9. 2-Phenylmethansulfony-propionsäureäthylester (<u>8</u>)	88
10. 2-Methyl-2-phenylmethansulfony-propionsäureäthylester(<u>9</u>)	88
11. Herstellung der 1,2-Oxathiolan-4-on-2,2-dioxide <u>10 - 15</u>	88
12. 5-Methyl-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (<u>10</u>)	89
13. 5,5-Dimethyl-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (<u>11</u>)	89
14. 3-Carbäthoxy-5,5-dimethyl-4-hydroxy-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (<u>12</u>)	90
15. 3-Phenyl-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (<u>13</u>)	90
16. 5-Methyl-3-phenyl-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (<u>14</u>)	91
17. 5,5-Dimethyl-3-phenyl-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (<u>15</u>)	91
18. 5,5-Dimethyl-4-methoxy-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (<u>16</u>)	91
19. 4-Allyloxy-5,5-dimethyl-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (<u>17</u>)	92
20. 3-Allyl-5,5-dimethyl-4-hydroxy-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (<u>18</u>)	92
21. 5,5-Dimethyl-4-(3-phenylprop-2-en-yl-oxy)-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (<u>19</u>)	93
22. 4-(But-2-en-yl-oxy)-5,5-dimethyl-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (<u>20</u>)	93
23. 5,5-Dimethyl-3-(3-phenyl-prop-2-en-yl)-4-hydroxy-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (<u>21</u>)	94

	Seite
24. 3-(But-1-en-3-yl)-5,5-dimethyl-4-hydroxy-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (<u>22</u>)	94
25. 3,3-Dibrom-5,5-dimethyl-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (<u>23</u>)	94
26. 3-Brom-5,5-dimethyl-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (<u>24a</u>) im Gemisch mit <u>11</u> und <u>23</u>	95
27. 3-Brom-5,5-dimethyl-4-methoxy-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (<u>25</u>)	95
28. 5,5-Dimethyl-3-oximino-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (<u>26</u>)	96
29. 3,3'-Azo-bis-(5,5-dimethyl-4-hydroxy-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (<u>27</u>))	96
30. 4-Acetoxy-5,5-dimethyl-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (<u>28</u>)	96
31. 4-Benzoyloxy-5,5-dimethyl-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (<u>29</u>)	97
32. 3-Acetyl-5,5-dimethyl-4-hydroxy-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (<u>30</u>)	97
33. Umsetzung von <u>30</u> mit Diazomethan 3-Acetyl-5,5-dimethyl-4-methoxy-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (<u>31</u>)	98
34. 3-Acetonyl-5,5-dimethyl-4-methoxy-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (<u>32</u>)	98
35. 5,5-Dimethyl-3-(1-methylamino-äthyliden)-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (<u>33</u>)	99
36. 5,5-Dimethyl-3-[1-(2-amino-phenyl-amino)äthyliden]-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (<u>34</u>)	99
37. Hydrochlorid von 3,10,10-Trimethyl-benzo [b] -1,2-oxathiolano [4,3-e] -4H-4,9-diazepin-2,2-dioxid (<u>35</u>)	100
38. Äthyl-(5,5-dimethyl-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid-4-yl)-carbonat (<u>36</u>)	100
39. 5,5-Dimethyl-4-methansulfonoxy-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (<u>37</u>)	100
40. 5,5-Dimethyl-4-tosyloxy-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (<u>38</u>)	101
41. 3-Äthoxymethylen-5,5-dimethyl-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (<u>39</u>)	101
42. 5,5-Dimethyl-3-dimethylaminomethylen-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (<u>40</u>)	102
43. Natriumsalz von 5,5-Dimethyl-4-hydroxymethylen-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (<u>41</u>)	102

	Seite
44. 3- [(5,5-Dimethyl-4-hydroxy-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid)-3-yl-methylen] -5,5-dimethyl-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (<u>42</u>)	103
45. 5,5-Dimethyl-3-(benzylamino-methylen)-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (<u>43</u>)	103
46. 5,5-Dimethyl-4-hydroxy-3-(methylimino-methyl)-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (<u>44</u>)	103
47. 5,5-Dimethyl-3-(N-benzyl-N-methyl-aminomethylen)-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (<u>45</u>)	104
48. 5,5-Dimethyl-4-hydroxy-3- [(2'-aminophenylimino)-methyl] -5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (<u>46</u>)	104
49. 10,10-Dimethyl-benzo [b] -1,2-oxathiolano [4,3-e] -4H-4,9-diazepin-2,2-dioxid (<u>47</u>)	105
50. 5,5-Dimethyl-3- [(2'-hydroxyphenylamino)-methylen] -1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (<u>48</u>)	105
51. 5,5-Dimethyl-3-(ureido-methylen)-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (<u>49</u>)	106
52. 5,5-Dimethyl-3-phenylhydrazinomethylen-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (<u>50</u>)	106
53. 5,5-Dimethyl-4-methoxy-3-(phenylhydrazono-methyl)-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (<u>51</u>)	107
54. 3-Benzyliden-5,5-dimethyl-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (<u>52</u>)	107
55. 5,5-Dimethyl-3-(4-nitro-benzyliden)-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (<u>53</u>)	107
56. 3,3'-Isopropyliden-bis-(5,5-dimethyl-4-hydroxy-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid) (<u>54</u>)	108
57. 3,3'-Cyclohexyliden-bis-(5,5-dimethyl-4-hydroxy-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid) (<u>55</u>)	108
58. 5,5-Dimethyl-3-(dimethyl-aminomethyl)-4-hydroxy-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (<u>56</u>)	109
59. 5,5-Dimethyl-4-hydroxy-3-piperidinomethyl-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (<u>57</u>)	109
60. 5,5-Dimethyl-3-phenylhydrazono-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (<u>58</u>)	110
61. 4-Anilino-5,5-dimethyl-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (<u>59</u>)	110
62. 5,5-Dimethyl-4-methylimino-1,2-oxathiolan-2,2-dioxid (<u>60</u>)	111

	Seite
63. 5,5-Dimethyl-3-triphenylphosphoryliden-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (<u>61</u>)	111
64. 4-Carboxymethylen-5,5-dimethyl-3-triphenylphosphoryliden-1,2-oxathiolan-2,2-dioxid (<u>62</u>)	112
65. 3-Carbäthoxy-5,5-dimethyl-4-methoxy-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (<u>63</u>)	112
66. 3-Carbäthoxy-5,5-dimethyl-4-methylamino-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (<u>64</u>)	112
67. 4-Methoxy-3-phenyl-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (<u>65</u>)	113
68. 5,5-Dimethyl-4-methoxy-3-phenyl-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (<u>66</u>)	113
69. 5-Dimethylaminomethylen-4-methoxy-3-phenyl-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (<u>67</u>)	113
70. 2-Methansulfonoxy-o-nitrozimtsäureäthylester (<u>68</u>)	114
71. Herstellung der Sulfonsäureamide <u>69</u> - <u>79</u>	114
72. Phenylmethansulfonamido-essigsäureäthylester (<u>69</u>)	115
73. 2-(Phenylmethansulfonamido)-2-methyl-propionsäure-äthylester (<u>70</u>)	115
74. [(N-Methyl)-methansulfonamido] -essigsäureäthylester (<u>71</u>)	116
75. 2- [(N-Methyl)-methansulfonamido] -propionsäureäthylester (<u>72</u>)	116
76. 2- [(N-Methyl)-methansulfonamido] -2-methyl-propionsäure-äthylester (<u>73</u>)	116
77. [(N-Methyl)-carbäthoxymethansulfonamido] -essigsäure-äthylester (<u>74</u>)	117
78. 2- [(N-Methyl)-carbäthoxymethansulfonamido] -propionsäureäthylester (<u>75</u>)	117
79. 2- [(N-Methyl)-carbäthoxymethansulfonamido] -2-methyl-propionsäureäthylester (<u>76</u>)	118
80. [(N-Methyl)-phenylmethansulfonamido] -essigsäureäthylester (<u>77</u>)	118
81. 2- [(N-Methyl)-phenylmethansulfonamido] -propionsäure-äthylester (<u>78</u>)	119
82. 2- [(N-Methyl)-phenylmethansulfonamido] -2-methyl-propionsäureäthylester (<u>79</u>)	119

	Seite
83. Herstellung der 1,2-Thiazolidin-4-on-1,1-dioxide <u>80</u> - <u>84</u>	119
84. 2,3,3-Trimethyl-1,2-thiazolidin-4-on-1,1-dioxid (<u>80</u>)	120
85. 5-Carbäthoxy-4-hydroxy-2,3,3-trimethyl-4-1,2-thiazolin-1,1-dioxid (<u>81</u>)	120
86. 2-Methyl-5-phenyl-1,2-thiazolidin-4-on-1,1-dioxid (<u>82</u>)	120
87. 2,3-Dimethyl-5-phenyl-1,2-thiazolidin-4-on-1,1-dioxid (<u>83</u>)	121
88. 5-Phenyl-2,3,3-trimethyl-1,2-thiazolidin-4-on-1,1-dioxid (<u>84</u>)	121
89. 5-Benzyliden-2,3,3-trimethyl-1,2-thiazolidin-4-on-1,1-dioxid (<u>85</u>)	122
90. 5-Dimethylaminomethylen-2,3,3-trimethyl-1,2-thiazolidin-4-on-1,1-dioxid (<u>86</u>)	122
91. 4-Methoxy-5-phenyl-2,3,3-trimethyl-4-1,2-thiazolin-1,1-dioxid (<u>87</u>)	122
92. 4-Benzyliden-1,3-oxathiolan-5-on-3,3-dioxid (<u>88</u>)	123
93. Bis-(1-Carboxy-2-phenyl-äthenyl)-disulfon (<u>89</u>)	123
94. 2-Sulfino-zimtsäure (<u>90</u>)	123
95. 2-Sulfino-zimtsäuremethylester (<u>91</u>)	124
96. 2,3-Diphenyl-1,3-thiazolidin-4-on-1,1-dioxid (<u>92</u>)	124
97. 5-Dimethylaminomethylen-2,3-diphenyl-1,3-thiazolidin-4-on-1,1-dioxid (<u>93</u>)	125
98. 5-Benzyliden-2,3-diphenyl-1,3-thiazolidin-4-on-1,1-dioxid (<u>94</u>)	125
99. 5-(4-nitro-benzyliden)-2,3-diphenyl-1,3-thiazolidin-4-on-1,1-dioxid (<u>95</u>)	126
100. 2,3-Diphenyl-5(1',3'-diphenyl-3'oxo-propyl)-thiazolidin-4-on-1,1-dioxid (<u>96</u>)	126

LITERATUR

127

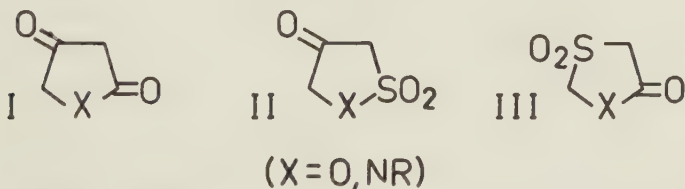
ALLGEMEINER THEIL

Einleitung

Furan-2,4-dione und Pyrrolidin-2,4-dione des Typs I sind seit längerer Zeit bekannt; in der Literatur werden sie als Tetron- bzw. Tetramsäuren bezeichnet. Diese Trivialnamen haben wegen der Besonderheiten der Verbindungen durchaus ihre Bedeutung.

Neuere Untersuchungen über diese beiden Verbindungsklassen - Haynes und Plimmer berichteten zusammenfassend über die Tetronsäuren ¹⁾, Stachel und Harigel ²⁾, sowie Mulholland und Foster ³⁾ untersuchten Tetramsäuren - regten uns dazu an, ihre Sulfonyl-, Sulton- und Sultamanalogen zu synthetisieren und deren Reaktivität zu prüfen.

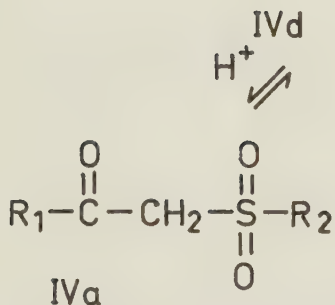
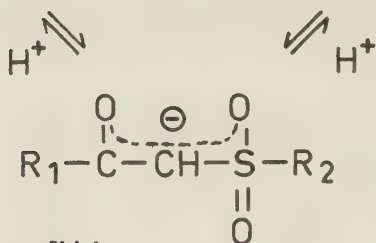
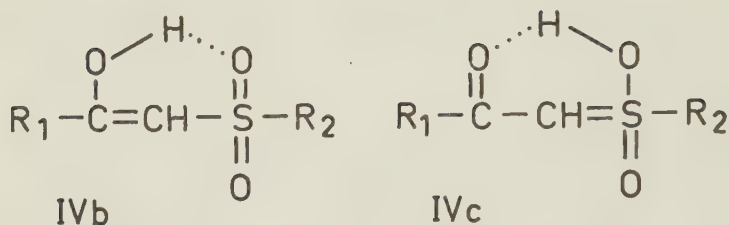
Ersetzt man formal die Lacton- bzw. Lactamcarbonylgruppe in I durch eine



SO₂-Gruppe, so erhält man Sultone bzw. Sultame des Typs II. Durch Ersatz der Ketocarbonylgruppe in I durch eine Sulfongruppe gelangt man zu Verbindungen des Typs III.

Während über β-Dicarbonylverbindungen eine Vielzahl an praktischen und theoretischen Tatsachen bekannt ist, sind Angaben über β-Carbonylsulfone und β-Carbonylsulfonsäurederivate nur spärlich in der Literatur zu finden. Im Vordergrund der Veröffentlichungen stehen immer wieder die Fragen: Kann die SO₂-Gruppe - wie eine Carbonylgruppe - an einer Tautomerie teilnehmen (gemäß IV c)? In welchem Maß fördert die Sulfongruppe die Enolisierung einer dazu β-ständigen Ketogruppe unter Ausbildung einer vinylogenen Sulfonsäurestruktur?

tur (IV b) ?



$\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{Alkyl, Aryl,}$
 O-Alkyl, O-Aryl,
 $\text{NR}_3\text{R}_4, \text{H.}$

Kann man eine Mesomeriestabilisierung des Anions annehmen (IV d) ?

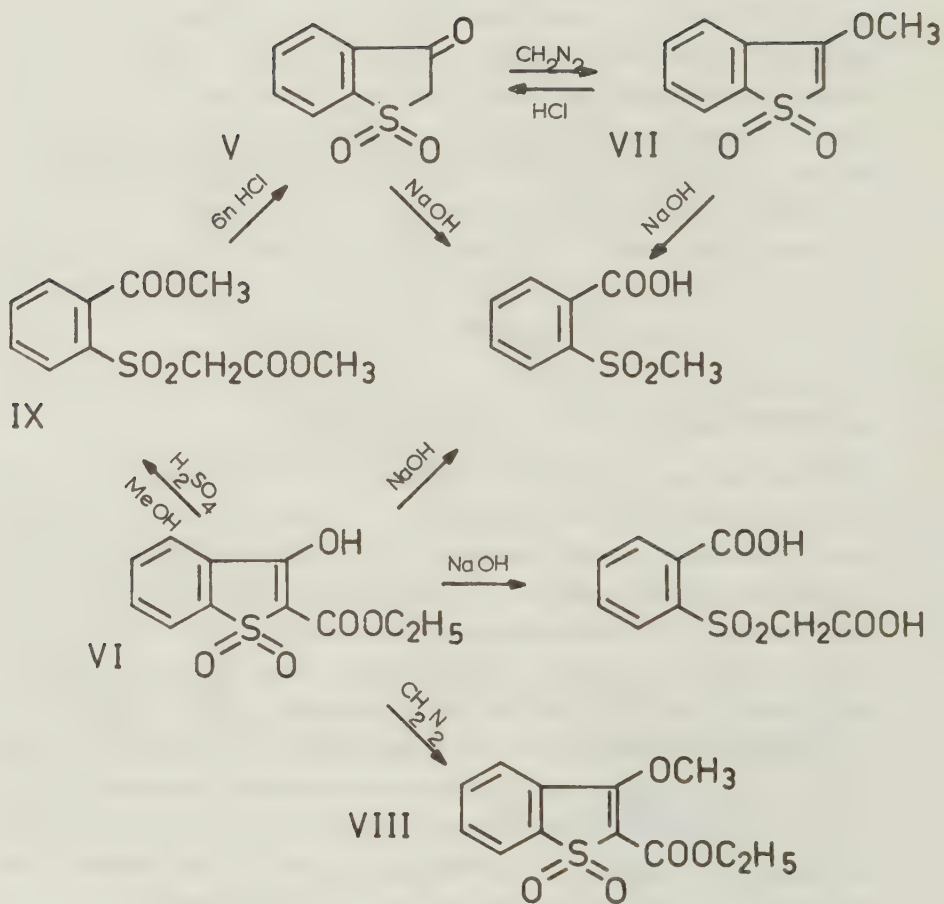
Formulierungen wie IV c und d setzen voraus, daß der Schwefel seine äußere Elektronenschale über 8 hinaus erweitert ⁴⁾. Aus MO-Berechnungen ist bekannt, daß es sich bei der Schwefel-Sauerstoff-Bindung der Sulfone um echte Doppelbindungen handelt ⁵⁾, was auch experimentell nachgewiesen wurde. Koch und Moffitt ⁶⁾ stellten auf Grund dessen Überlegungen über die Möglichkeit der Konjugation der Sulfongruppe mit benachbarten ungesättigten Systemen an. Sie zeigten, daß von den beiden Orbitalen, die die π -Elektronen der SO_2 -

Gruppe einnehmen, aus sterischen Gründen nur eines mit den Orbitalen von ungesättigten Nachbargruppen gut überlappen kann, und dies auch nur dann, wenn die SO_2 -Gruppe von zwei ungesättigten Gruppen flankiert ist, und ein weitgehend planares System vorliegt. Ohne diese Voraussetzungen ist nur eine Donor-Acceptor-Beziehung zwischen dem α -C-Atom und dem Schwefel, der noch freie Orbitale besitzt, möglich. In diesem Falle wird die S=O-Doppelbindung - anders als bei einer "echten Konjugation" - nicht verändert (d. h. geschwächt). Die Berechnungen gelten zunächst nur für Vinylsulfone. Bei β -Carbonylsulfonsäurederivaten und β -Carbonylsulfonen kommen sicher neue Faktoren ins Spiel, möglicherweise auch beim Übergang von offenkettigen zu cyclischen Derivaten in Abhängigkeit von der Ringgröße.

Im folgenden soll eine kurze Übersicht über das selektive Verhalten derartigen Verbindungen an Hand der Literatur gegeben werden.

Arndt und Martius ⁷⁾ haben 1932 eine Reihe von Verbindungen des Typs IV dargestellt und auf ihr Verhalten gegen Lauge, Eisen(III)-chlorid-Lösung, Brom, sowie Diazomethan geprüft. Obwohl alle untersuchten Verbindungen in Natronlauge löslich waren, zeigte keine mit äthanolischer oder wässriger Eisen(III)-chlorid-Lösung eine positive Reaktion. Brom wurde in keinem Fall entfärbt. Daraus schlossen die Autoren, daß die Gruppierungen $-\text{SO}_2\text{OR}$, $-\text{SO}_2\text{NR}_2$ und $-\text{SO}_2\text{R}$ zwar einen induktiven, aber keinen konjugativen Effekt ausüben. Auch aus der Tatsache, daß ein Teil dieser Verbindungen mit Diazomethan Enoläther bildet, ist nicht auf das Vorliegen eines Keto-Enol-Gleichgewichtes zu schließen ^{8, 9)}. Die Geschwindigkeit der Methylierung kann jedoch zur Abschätzung der kinetischen Aciditäten der Verbindungen dienen ¹⁰⁾. Der induktive Einfluß ist danach in der Reihenfolge $-\text{SO}_2\text{OR} > -\text{SO}_2\text{R} > -\text{SO}_2\text{NR}$ abgestuft.

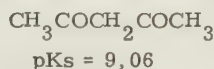
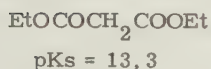
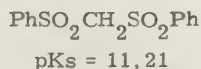
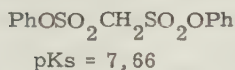
Von besonderem Interesse für diese Arbeit waren Arndts Untersuchungen ^{7, 11)} über die beiden Fünfring- β -Carbonylsulfone V und VI. V zeigte keine Enolreaktion, ließ sich jedoch mit Diazomethan in langsamer Reaktion zu VII methylieren; VI dagegen lag nach der Bromtitration zu 100 % als Enol vor und ließ sich mit Diazomethan rasch zu VIII methylieren; V und VI unterlagen bei Einwirkung von 2 n-Natronlauge einer "Säurespaltung". Eine entsprechende Ringöffnung erfolgte im Falle von VI auch mit methanolischer Schwefelsäure; unter



gleichzeitiger Umesterung entstand der Dimethylester IX, der mit wäßriger Säure zu V cyclisiert. Auch diese Reaktionen bringen lediglich einen Hinweis auf einen induktiven Einfluß der SO_2 -Gruppe.

Ebenfalls zum Nachweis von konjugativen Effekten bestimmten Walter und

Weidemann ¹²⁾ die Aciditäten von β -Dicarbonyl- und β -Disulfonyl-Verbindungen durch potentiometrische Titration:

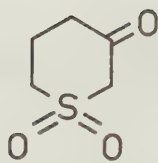


Die beiden Verbindungsklassen zeigen ein deutlich verschiedenes Verhalten. Aus dem Vergleich der (thermodynamischen) Aciditäten kann gefolgert werden, daß die SO_2 -Gruppen in den β -Disulfonylverbindungen keinen, den Carbonylgruppen in β -Dicarbonylverbindungen ähnlichen, konjugativen Effekt ausüben.

Zum selben Ergebnis führt der Vergleich von Sechsring-Diketonen und -Ketosulfonen. Die β -Carbonylsulfonverbindung X ist eine wesentlich schwächere Säure als Dimedon. XI besitzt die vergleichsweise größte Azidität; es besteht jedoch keine Ähnlichkeit mit "Cyclohexan-1,3,5-trion" (Phloroglucin), wie den UV-Spektren zu entnehmen ist. Auch hier übt also die SO_2 -Gruppe nur einen induktiven Effekt aus.

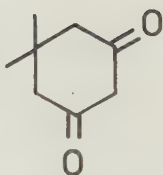
Beim Übergang von X zu der entsprechenden Fünfringverbindung XII ist eine Erhöhung der Acidität zu beobachten, die größer ist als die, die für das Paar Dimedon/1,3-Cyclopentandion festzustellen ist. Hier ist an eine Beteiligung der SO_2 -Gruppe im Sinne eines konjugativen Effektes zu denken. Dieser dürfte sich jedoch auf eine Donor-Acceptor-Beziehung beschränken, da XII weder enolisiert noch in seinem IR-Spektrum eine Verschiebung bei den C=O und S=O-Banden zu beobachten ist. Zum Unterschied davon liegen die Verbindungen XIII als Dienole vor; die mit der Salzbildung verbundene Rotverschiebung des UV-Absorptionsmaximums wird hier durch die Ausbildung eines mesomeriestabilisierten Anions unter Beteiligung der Sulfongruppe erklärt ⁴⁾.

Die Beobachtungen bei den Fünfring- β -Ketosulfonen stimmen gut mit der Theorie von Koch und Moffit überein. Bei den analogen Sechsringverbindungen ist



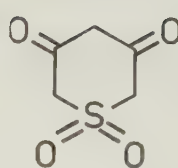
X

pKs: 9,01¹³⁾



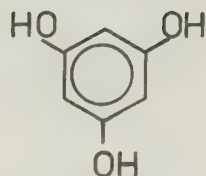
Dimedon

5,25¹⁴⁾



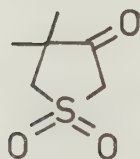
XI

2,72¹⁵⁾



Phloroglucin

8,54¹⁶⁾

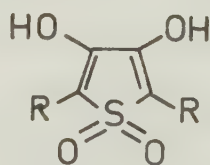


XII

pKs: 5,83¹³⁾



pKs : 4 50¹⁷⁾



XIII

R= Ph pKs: 4,3¹⁸⁾

R=COOEt pKs: ~1¹⁸⁾

jedoch, offenbar aus sterischen Gründen (Planarität und Bindungswinkel), keine Konjugation möglich.

1. 1,2-Oxathiolan-4-on-2,2-dioxide

a) Darstellung

Verbindungen dieses Typs scheinen bisher noch nicht beschrieben zu sein.

Wir untersuchten zunächst die Synthesemöglichkeiten durch Dieckmann-Kon-

densation von α -Sulfonyloxycarbonsäureestern, analog zur Herstellung von Tetronsäuren aus α -Acyloxycarbonsäureestern¹⁹⁾. Die Erfolgsaussicht war allerdings wegen der leichten Spaltbarkeit von Sulfonsäureestern durch Alkali gering einzuschätzen.

Aus den entsprechenden α -Hydroxycarbonsäureestern und Sulfonsäurechloriden unter Zugabe molarer Mengen von Triäthylamin wurden die Sulfonsäureester 1 - 9 in guten Ausbeuten erhalten. Alle diese Verbindungen sind viscose Öle, die auch im Hochvakuum nicht unzersetzt destillierbar sind. Als charakteristisches NMR-Spektrum sei das von 8 angeführt (Abb. 1).

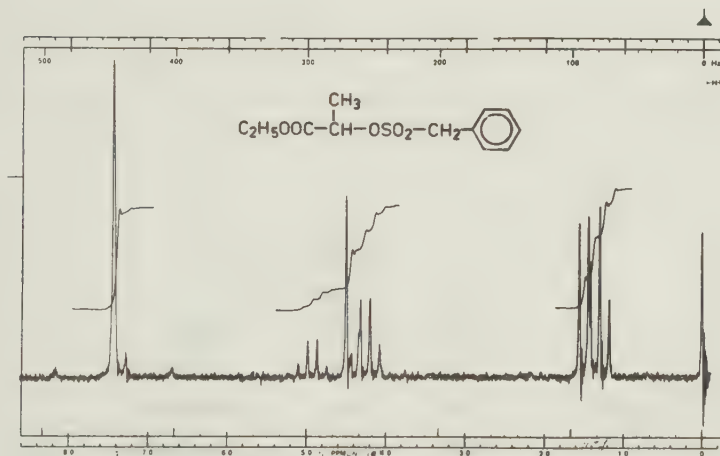


Abb. 1: NMR-Spektrum von 8 in CDCl_3

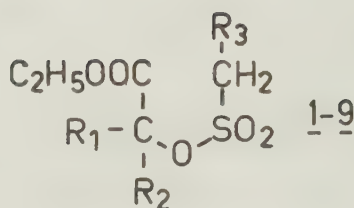


Tabelle 1

Verbindung	R ₁	R ₂	R ₃	λ max [nm]	pKs
<u>1</u>	H	H	H	238	
<u>2</u>	CH ₃	H	H	230	
<u>3</u>	CH ₃	CH ₃	H	228	8,6
<u>4</u>	H	H	COOEt	227	
<u>5</u>	CH ₃	H	COOEt	230	
<u>6</u>	CH ₃	CH ₃	COOEt	229	7,3
<u>7</u>	H	H	Ph	227/258	
<u>8</u>	CH ₃	H	Ph	228/258	
<u>9</u>	CH ₃	CH ₃	Ph	230/257	7,8

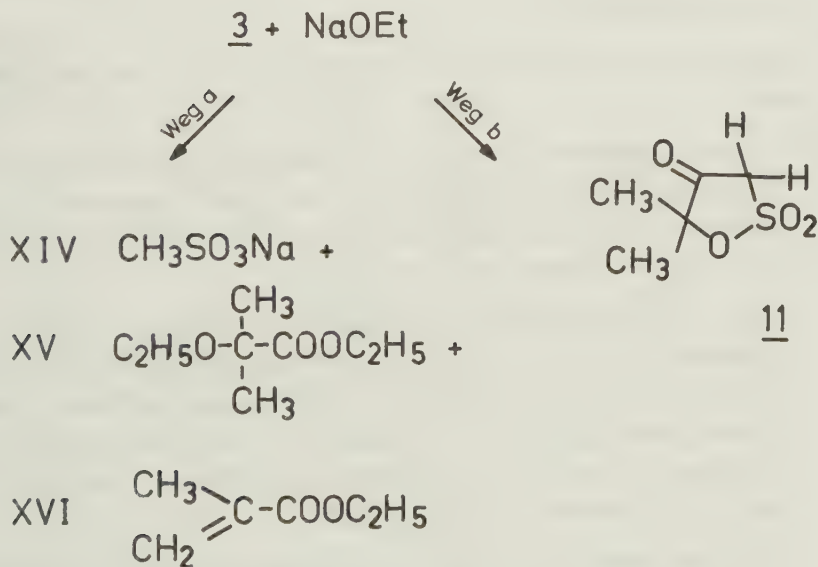
Neben den üblichen Absorptionen der Methyl-, Äthyl- und Phenylgruppe findet man das Methinproton bei δ 5,0 (q) und die zur weiteren Umsetzung interessante Methylengruppe bei δ 4,5 (s). Ein Austausch mit D₂O oder NaOD wird nicht beobachtet. Die Signale für die aktive Methylengruppe erscheinen auch in den Spektren der Verbindungen 4 - 7 und 9 fast an der gleichen Stelle; dagegen treten die Singulets der SO₂-CH₃-Protonen in 1 - 3 bei δ 3,1 auf. Dieser Unterschied von 1,4 ppm zeigt die aktivierende Wirkung der Phenyl- bzw. Estergruppe, die hier eine etwa gleich starke Verschiebung bewirken.

In den IR-Spektren der Verbindungen 1 - 9 sind die S=O-Banden bei ca. 1185 cm^{-1} und ca. 1370 cm^{-1} stark ausgebildet.

Das Mesylderivat 3 besitzt einen erstaunlich kleinen pKs-Wert von ca. 8,6 (gemessen in Äthanol). Die Phenyl-bzw. Estergruppe in den Verbindungen 4 - 9 erhöht die CH-Acidität weiter (vergl. Tab. 1).

Die relativ hohen Aciditäten begünstigen die geplante basenkatalysierte Cyclisierung.

Erwärmt man 1 mit Natriumäthylat, so fällt in kurzer Zeit quantitativ Natrium-methansulfonat XIV aus. Setzt man jedoch die Dialkylverbindung 3 unter gleichen Bedingungen um, so entsteht neben etwas Salz XIV und dem abdestillierbarem Estergemisch XV und XVI das gewünschte β -Ketosulton 11 in 37 % Ausbeute.



Auch bei der Umsetzung des monosubstituierten Derivates 2 kann Cyclisierung (10) erreicht werden; die Ausbeute liegt jedoch hier unter 10 % d.Th..

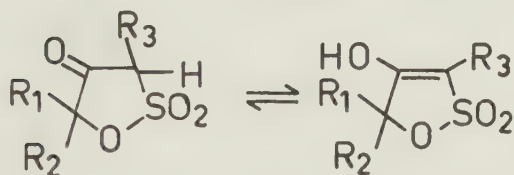
Setzt man die Phenylmethansulfonsäureester 7 - 9 in gleicher Weise um, so entstehen in allen drei Fällen die Sultone, wobei die Ausbeuten von der 5-unsubstituierten Verbindung 13 (12 %) über die Monomethylverbindung 14 (35 %) zur Dimethylverbindung 15 (52 %) ansteigen. In allen Fällen läßt sich dabei das Natriumsalz der Phenylmethansulfonsäure als Nebenprodukt nachweisen; die Mengenverhältnisse erlauben die Folgerung, daß bei den Verbindungen 7 - 9 nur die Reaktionswege a und b eingeschlagen werden.

In der Reihe der Sulfoessigsäureesterderivate 4 - 6 gelang es bei der 5-unsubstituierten (4) und 5-monoalkylierten Verbindung (5) nicht, die gewünschten Cyclisierungsprodukte rein zu erhalten. Setzt man 4 oder 5 mit Natriumäthylat um, so zeigt das Reaktionsgemisch nach Neutralisation zwar eine rotviolette Färbung mit Eisen(III)-chlorid, die chromatographische Auftrennung jedoch ergibt in beiden Fällen mehrere Eisen(III)-chloridpositive Substanzen. Bei Einsatz des Dimethylderivates 6 hingegen kann die Cyclisierung zu 12 in 45 % Ausbeute erreicht werden.

Diese unterschiedlichen Ergebnisse können durch folgende Faktoren bedingt sein:

1. Die Geschwindigkeit der in allen Fällen nachweisbaren Spaltung der Sulfonestergruppe wird durch benachbarte Methylgruppen herabgesetzt. Die sterische Behinderung dieser Reaktionsweise läßt einem Teil der Moleküle Zeit zur Dieckmann-Kondensation.
2. Die Cyclisierungsreaktion hängt ab von der CH-Acidität, da im Anion die Ladung den nucleophilen Angriff an der Sulfonestergruppe behindert. Daher ist bei den Phenyl- und Carboxäthyl-Verbindungen die Cyclisierungstendenz größer als bei den Verbindungen 1 - 3. Unter Berücksichtigung des sterischen Faktors hat bei 1 die Cyclisierungsreaktion verständlicher Weise die vergleichsweise geringsten Chancen.
3. Daß in der Reihe der Carboxäthyl-Verbindungen schlechtere Ausbeuten als bei den Phenylmethanderivaten erzielt werden, kann an der besseren Wasserlöslichkeit der entsprechenden Sultone liegen, also rein technische Gründe haben. Bei den Diestern 4 und 5 muß jedoch auch die Möglichkeit

berücksichtigt werden, daß die Bildung von Carbanionen auch entsprechend Formulierung XVIII b und daher Ringschluß zu Verbindung XVIII b erfolgen kann ²⁰⁾; bei R = H käme auch die tautomere Form XVIII c in Frage. Ein derartiger Reaktionsverlauf würde das Auftreten mehrerer Eisen(III)-chlorid-positiver Produkte bei der Umsetzung von 4 und 5 mit

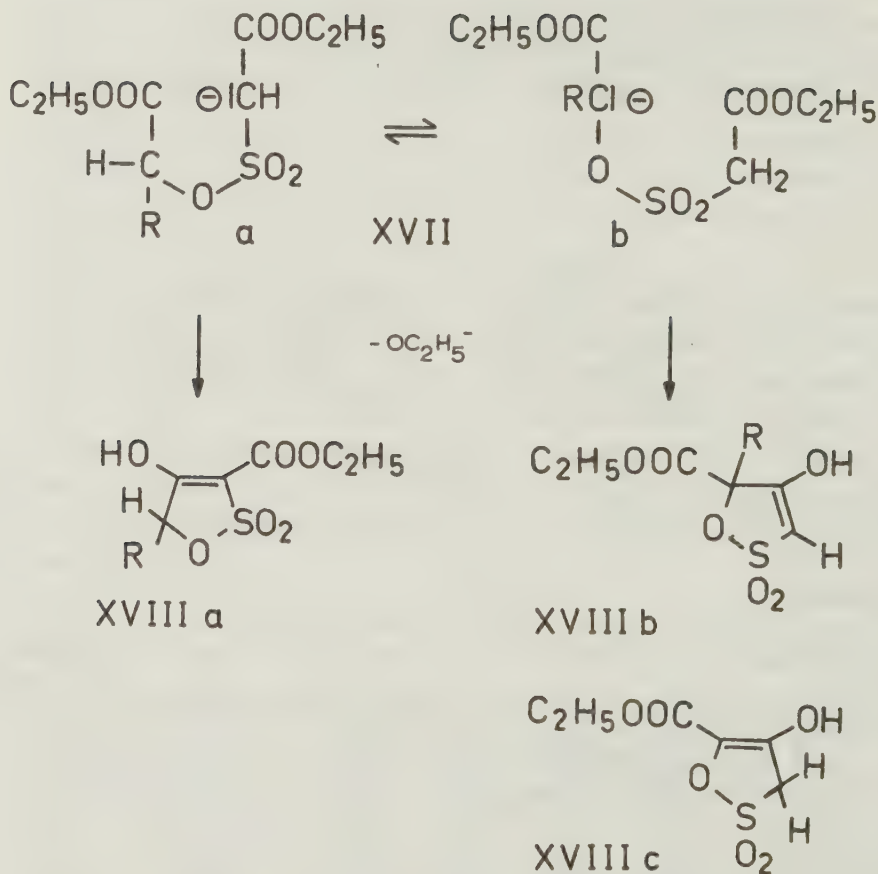


10 - 15

Tabelle 2

Verbindung	R ₁	R ₂	R ₃	λ max [nm]	pKs	Ausbeute (% d. Th.)
<u>10</u>	CH ₃	H	H	230	4,29	10 %
<u>11</u>	CH ₃	CH ₃	H	226	4,31	37 %
<u>12</u>	CH ₃	CH ₃	COOEt	253	3,85	45 %
<u>13</u>	H	H	Ph	255	3,94	12 %
<u>14</u>	CH ₃	H	Ph	254	3,97	35 %
<u>15</u>	CH ₃	CH ₃	Ph	255	3,70	52%

Äthylat erklären.



b) Struktur 3-unsubstituierter 1,2-Oxathiolan-4-on-2,2-dioxide

Die pKs-Werte der Sultone 10 und 11, gemessen in wäßriger Lösung, betragen 4,29 bzw. 4,31. Die Verbindungen sind damit wesentlich saurer als ihre offenkettigen Vorstufen.

Beide geben in wäßrig-äthanolischer Lösung eine rote Eisen(III)-chlorid-Reaktion und entfärben - im Gegensatz zu den offenkettigen Verbindungen IV - Brom in Chloroformlösung.

Die NMR-Spektren zeigen jedoch, daß beide Verbindungen in Chloroform zum ganz überwiegenden Teil in der Ketoform vorliegen müssen: Sie zeigen (s. Abb. 2) ein scharfes Singulett bei δ 4,0, das 2 H entspricht, und durch D_2O langsam ausgetauscht wird. Im Spektrum von 10 erscheint zusätzlich die Methylgruppe

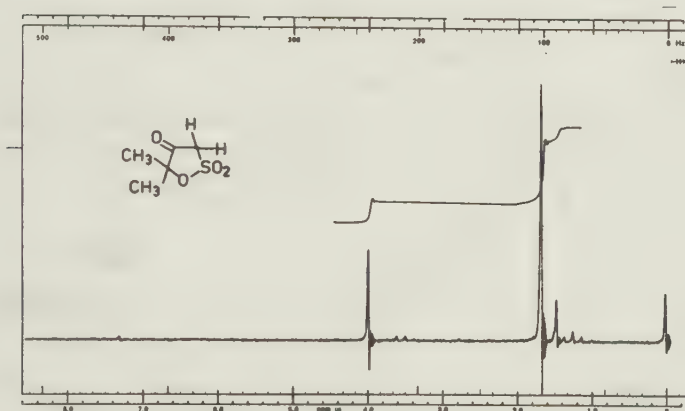


Abb. 2: NMR-Spektrum von 11 in $CDCl_3$

bei δ 1,7 als Duplett und das Signal des Methinprotons bei δ 5,1 als Quadru-
plett.

Um die Lösungsmittelabhängigkeit des Keto-Enol-Gleichgewichtes zu überprüfen, wurde das Kernresonanzspektrum von 11 auch in anderen Solventien aufgenommen. In Dioxan und Dimethylformamid ergeben sich jedoch die gleichen Spektren wie in Chloroform. In Methanol werden die aciden Wasserstoffe ausgetauscht, so daß sich hierbei keine Angaben über die Lage des Gleichgewichtes machen lassen.

Der Enolanteil in Methanol läßt sich jedoch auf Grund des UV-Spektrums abschätzen (Abb. 3). Eine methanolische Lösung von 11 zeigt ein Absorptionsmaximum um bei 226 nm ($\epsilon = 72$) und ein Doppelmaximum bei 285 nm und

295 nm ($\epsilon = 22$). Die Spektren des Natriumsalzes von 11 und seines Enoläthers (16) weisen nur kurzwellige Maxima bei 223 nm ($\epsilon = 5000$) bzw. 218 nm ($\epsilon = 4000$) auf, während die Carbonylgruppen-Absorption bei 290 nm fehlt.

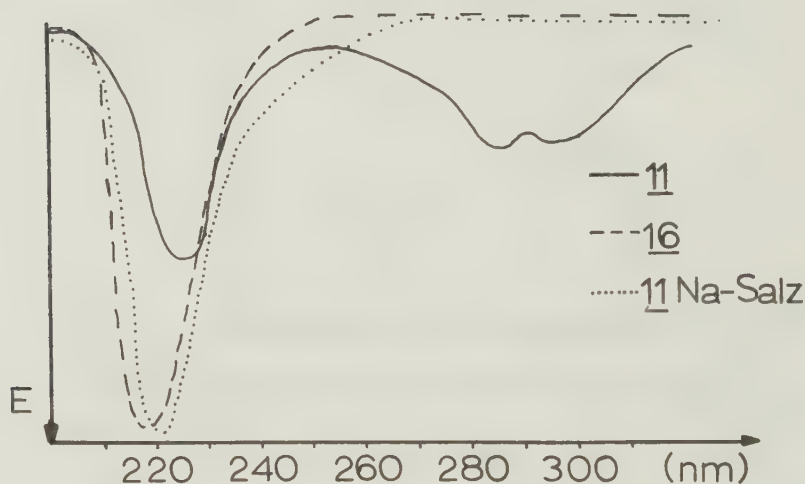


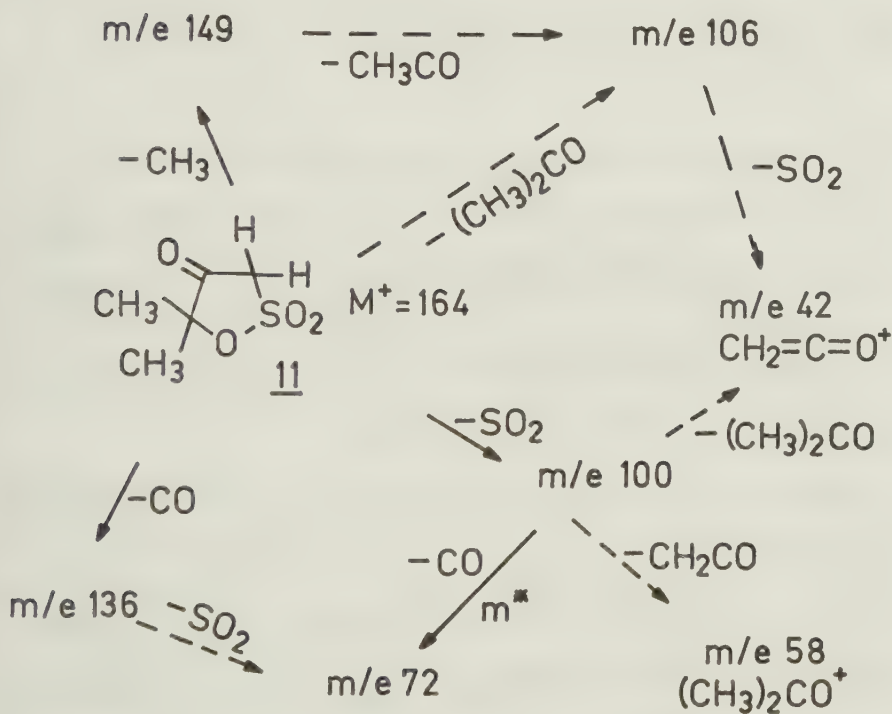
Abb. 3: UV-Absorptionen von 11, 11 Na-Salz und 16 in Methanol

Ordnet man in allen Fällen die kurzwelligen Maxima dem $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang der Enolstruktur zu, und nimmt man weiterhin für die Enolform von 11 eine molare Extinktion von $\epsilon \approx 4500$ an, so kann man aus der gemessenen Extinktion bei 226 nm den Enolanteil in methanolischer Lösung abschätzen^{13, 21)}.

Es ergibt sich ein Enolgehalt von etwa 1,5 %.

Beim Übergang zu unpolaren Lösungsmitteln verschiebt sich das Verhältnis $\epsilon_{226} / \epsilon_{290}$ zugunsten des langwelligeren Maximums; man beobachtet also hier ebenfalls eine Abnahme der Enolisierung, wie dies auch bei den Tetrensäuren und allgemein bei "transfixierten Enolen" der Fall ist. (Deutlicher erfolgt der Nachweis bei 15; s. S. 62).

In fester Form liegen 10 und 11 überwiegend als β -Ketosultone vor. Neben den für die SO_2O -Gruppe charakteristischen Absorptionen bei 1360 cm^{-1} und 1145 cm^{-1} zeigen beide Verbindungen im IR-Spektrum eine starke Bande bei 1740 cm^{-1} bzw. 1765 cm^{-1} , wie sie für Fünfring-Ketone typisch ist.



m/e	42	43	58	72	100	106	136	149	164
relative Intensität	100	100	100	90	49	27	35	39	19

Schema 1

$m^* = 51$

Zur weiteren Charakterisierung dieses neuen Verbindungstyps wurde das Massenspektrum von 11 aufgenommen (Schema 1). Es zeigt neben dem Molekülpeak mit einer rel. Intensität von 10 drei etwa gleich starke Basispeaks bei m/e 42, 43 und 58, die dem Keten-, Acetyl- bzw. Acetonkation entsprechen dürften. Die primären Zerfallsschritte sind: Abspaltung eines Methylradikals (zu m/e 149), Verlust von Kohlenmonoxid (zu m/e 136) sowie von SO_2 (zu m/e 100) mit anschließender Eliminierung von CO (zu m/e 72), wobei dieser Schritt durch einen metastabilen Peak bei $m^* = 51$ gesichert ist.

c) Umsetzungen 3-unsubstituierter 1,2-Oxathiolan-4-on-2,2-dioxide

Bereits bei der Darstellung zeigt sich, daß einmal gebildete 1,2-Oxathiolan-4-on-2,2-dioxide im Gegensatz zu "normalen" Sulfonsäureestern bzw. Sultonen^{22, 23} gegen Natriumalkoholat beständig sind. Auch andere Basen, z. B. wäßrige oder äthanolische Kalilauge, Methylamin in äthanolischer Lösung oder Triäthylamin bilden, selbst bei stundenlangem Kochen, mit 11 nur das Salz. Bemerkenswert ist dieses Ergebnis auch in Hinblick auf die Alkalilabilität der Verbindungen V und VI (S. 3).

Mit Salzen, wie z. B. Kaliumcyanid, Kaliumthiocyanat, Natriumphenolat oder Saccharin-Natrium, die sich alle mit Fünfring-Sultonen unter Ringöffnung umsetzen²²⁾, erfolgt keine Reaktion.

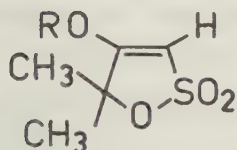
Weiterhin erweisen sich die neuen Substanzen weitgehend säurestabil. Nach jeweils sechsständigem Erwärmen in konz. Salzsäure oder 47 % Bromwasserstoffsäure kann 11 unverändert wiedergewonnen werden; auch methanol. Schwefelsäure spaltet den Ring nicht.

Die weiteren Umsetzungen wurden, wegen der leichteren Herstellbarkeit der Verbindung, ausschließlich mit 11 durchgeführt.

Alkylierung

Mit Diazomethan bildet 11 quantitativ den Enoläther 16. Auch andere Methylierungsmittel wie Methyljodid oder Dimethylsulfat führen ausschließlich zu einer O-Alkylierung.

Bei der Umsetzung von 11 mit Allylbromid bildet sich ebenfalls nur der entsprechende Äther 17, der jedoch durch Erhitzen in Dimethylanilin zur C-Allylverbindung 18 umgelagert wird. Um zu entscheiden, ob es sich hierbei um eine

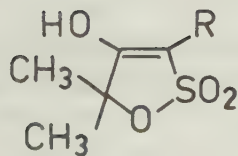


16 R = -CH₃ 218 nm

17 R = -CH₂-CH=CH₂ 223 nm

19 R = -CH₂-CH=CH-Ph 253 nm

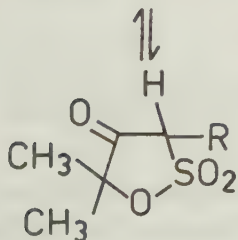
20 R = -CH₂-CH=CH-CH₃ 230 nm



18 R = -CH₂-CH=CH₂ 225 nm

21 R = -CH₂-CH=CH-Ph 260 nm

22 R = -CH(CH₃)-CH=CH₂ 232 nm



echte sigmatrope Claisen-Umlagerung oder um eine Ionenwanderung des Allylrestes handelt, wurde die Umlagerung auch mit den unsymmetrisch substituierten Allyläthern 19 und 20 durchgeführt. Es zeigte sich, daß dabei beide Umlagerungsarten vorkommen.

Das Umlagerungsprodukt der Cinnamylverbindung (19) zeigt im NMR-Spektrum ein Multiplett bei δ 3,0, das einer CH_2 -Gruppe entspricht. Dies beweist die Formulierung 21, da bei der isomeren Verbindung mit endständiger Vinyl-Gruppe das CH_2 -Signal bei tieferem Feld erscheinen würde. Die Wanderung erfolgt hier also ohne Inversion der Seitenkette.

Lagert man 20 unter den gleichen Bedingungen um, so entsteht das C-Allylderivat 22. Im NMR-Spektrum sieht man Signale für eine Methylgruppe bei δ 1,3(q), und das Methinproton bei δ 3,7 (m). Die Absorption der Vinyl- CH_2 -Gruppe erscheint bei δ 4,9 - 5,3 (m), die des Vinylprotons bei δ 5,6 - 6,1 (m).

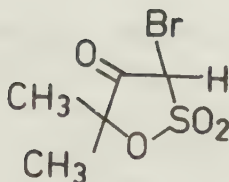
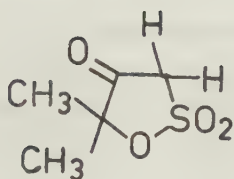
Wesentlich für die Strukturzuordnung ist, daß man das CH-Signal bei höherem Feld findet als das Signal der CH_2 -Gruppe. Auch die Lage der Methylgruppe, die gegenüber 20 um 0,5 ppm zu höherem Feld verschoben ist, spricht für die Formulierung 22. Demnach verläuft im Gegensatz zu 19 die Umlagerung von 20 als echte sigmatrope Reaktion. Der Unterschied kann durch die vergleichsweise geringere Mesomeriestabilisierung des Crotylkations (gegenüber dem Cinnamylkation) bedingt sein oder auch sterische Gründe haben.

18, 21 und 22 liegen auf Grund der NMR-Spektren in Chloroform gelöst als Enole vor. In kristalliner Form besteht in allen drei Fällen ein Keto-Enol-Gemisch, wie das Auftreten starker C=O-Banden um 1765 cm^{-1} und von OH-Banden bei 3250 cm^{-1} in den IR-Spektren zeigen.

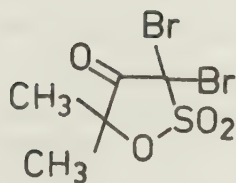
Bromierung und Nitrosierung

Während 11 mit Jod nicht reagiert, läßt es sich mit überschüssiger Bromlösung glatt zum Dibromid 23 umsetzen.

Verwendet man genau zwei Äquivalente Brom, so kann aus dem Abdampfrückstand nur ein viscoses Öl (24) gewonnen werden, das trotz seines für ein Monobromprodukt (24 a) zutreffenden Bromgehaltes ein Gemisch darstellt. Ein Ver-

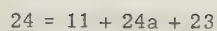


24a

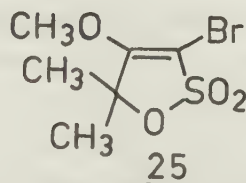
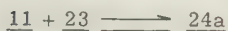


23

236 nm



wegen:



25

238 nm

gleich des NMR-Spektrums von 24 (Abb. 4) mit den Spektren von 11 und 23 zeigt, daß ein Gemisch aus der unsubstituierten Verbindung 11, dem Dibromid 23 und der Monobromverbindung 24a vorliegen muß. Die Methylgruppensignale erscheinen als "Multipllett" bei δ 1,7 - 1,9; die Einführung eines Broms bewirkt jeweils eine Verschiebung um ca. 4 Hz zu tieferen δ -Werten. Die Methylgruppen in der Monobromverbindung (24a) sind nicht äquivalent; sie ergeben daher ein Duplett. Das schwache Signal bei δ 4,0 geht auf restliches 11, das Singulett bei δ 5,3 auf das Methinproton der monobromierten Verbindung 24a zurück. Aus der Integration dieser Signale errechnet sich ein Anteil von ca. 57 % Monobromverbindung (24a).

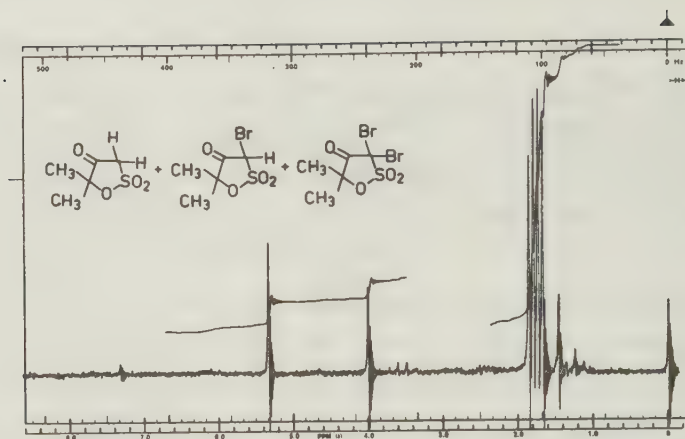


Abb. 4: NMR-Spektrum von 24 in CDCl_3

Trotz Variation der Umsetzungsbedingungen war es nicht möglich, das Monohalogenderivat 24a rein zu erhalten; offensichtlich verläuft die Weiterbromierung fast ebenso schnell wie der erste Halogenierungsschritt.

Man kann jedoch aus dem Gemisch 24 mit Diazomethan quantitativ den Enoläther (25) von 24a erhalten. Eigenartigerweise entsteht 25 frei von 23 und dem Methyläther (16) der 3-unsubstituierten Ausgangsverbindung. Hierfür bestehen zwei Möglichkeiten des Reaktionsverlaufes: Die eine ist, daß sich 11 und 23 gleichgewichtsartig teilweise zu 24a umsetzen und das letztere bei der Alkylierung mit Diazomethan zu 25 laufend aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Die andere Möglichkeit des Reaktionsverlaufes besteht darin, daß zunächst der Methyläther 16 entsteht, dann jedoch durch das Dibromid 23 zu 25 bromiert wird.

Durch Verwendung der reinen Substanzen läßt sich zeigen, daß prinzipiell beide Reaktionen ablaufen:

Äquivalente Mengen an 11 und 23 setzen sich bei 20°C innerhalb von 20 Stunden zu dem Gleichgewichtsgemisch 24 um, wie sich NMR-spektroskopisch leicht feststellen läßt.

Vereinigt man andererseits äquivalente Mengen von 16 und 23 in Chloroform, so erhält man als Abdampfrückstand ein Gemisch von 24a und 25, das mit Diazomethan quantitativ zu 25 methyliert werden kann. Da diese Reaktion offenbar sehr rasch verläuft, ist sie wahrscheinlich die Hauptreaktion.

Versuche, das Brom in 24 oder 25 gegen Anionen wie OH⁻ oder OEt⁻ auszutauschen und so zu dem Redukton XIX zu gelangen, schlugen fehl. Aus 24 bildet sich lediglich 11 zurück. Aus 25 entsteht mit Kalilauge ebenfalls 11, mit Methylatlösung findet Debromierung zu 16 statt. Das Brom muß dabei als Kation abgespalten werden.

Ein anderer Weg, zum Redukton XIX zu gelangen, sollte über die Nitrosierung von 11 führen. 11 liefert mit Natriumnitrit ein tief rot-violettes Natriumsalz und nach Ansäuern die Isonitrosoverbindung (26). Versuche, 26 zur α -Aminoverbindung XX zu reduzieren, schlugen fehl, da die eingesetzten Reduktionsmittel (Natriumborhydrid in THF, Natriumamalgam, Zinkstaub, Zinn(II)-chlorid, met. Zinn) auch den Schwefel reduzieren, wie der stets auftretende Mercaptan-geruch zeigt.

Regitz ²⁴⁾ gelangte durch Umsetzung eines β -Ketosulfons mit Tosylazid zum Azin, dessen "Diazoentkopplung" zum α -Diazo- β -keto-sulfon führte. Aus 11 und Tosylazid entsteht mit Kaliumäthylat das analoge Dikaliumsalz, das beim Ansäuern 27 liefert. Die Verbindung liegt allerdings nicht als Hydrazon, sondern als Azoverbindung vor, wie ihr IR-Spektrum (Abb. 5) beweist. Eine relativ starke Bande bei 3525 cm⁻¹ zeigt die OH-Gruppe an, NH-Valenzschwingungen und Carbonylbanden fehlen.

Eine thermische, basenkatalysierte Diazoentkopplung nach den Angaben von Regitz konnte bei 27 nicht erreicht werden; sie ist wahrscheinlich auf Grund der Azostruktur von 27 nicht möglich. Damit ist auch auf diesem Weg nicht zum Redukton XIX zu gelangen.

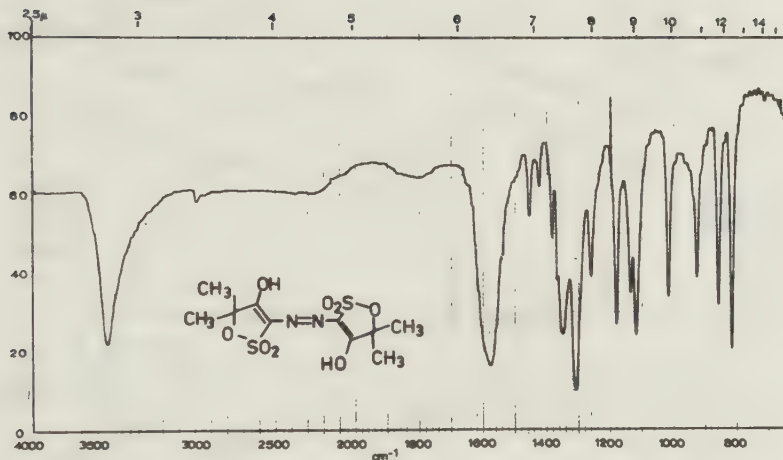
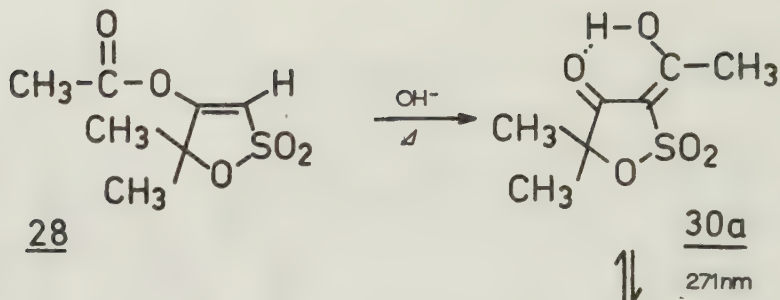


Abb. 5: IR-Spektrum von 27 in KBr

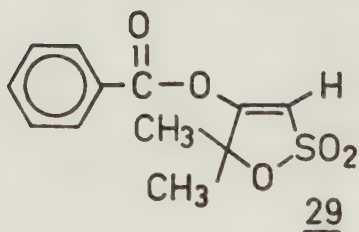
Acylierung

Setzt man das Natriumsalz von 11 mit Acetyl- oder Benzoylchlorid in Äther um, so entstehen die O-Acylderivate 28 und 29. Das Ausbleiben einer Eisen(III)-chlorid-Reaktion, das Auftreten eines Vinylprotonensignales bei δ 7,0 sowie das Fehlen eines Signales für ein saures Proton in den NMR-Spektren beider Verbindungen beweisen das Vorliegen der O-Acylprodukte (vergl. Abb. 6).

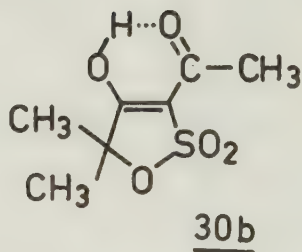
28 läßt sich jedoch im Sinne einer Fries-Verschiebung durch Erwärmen in Essigester unter Zusatz von Natriumcarbonat zu 30 isomerisieren. Im NMR-Spektrum von 30 (Abb. 7) erscheint nun die D_2O -austauschbare Absorption der OH-Gruppe bei δ 12,8. Die Carbonylbande im IR-Spektrum liegt bei 1670 cm^{-1} , die C=C-Absorption bei 1610 cm^{-1} ; die OH-Bande ist sehr breit und nur schwach ausgeprägt. 30 gibt mit äthanolischer Eisen(III)-chlorid-Lösung eine tiefröte Färbung.



218 nm



258 nm



Die Verbindung liegt demnach völlig enolisiert vor und bildet eine starke intramolekulare Wasserstoffbrücke aus. Eine Entscheidung, ob es sich um 30a oder 30b handelt, kann nicht getroffen werden. Das NMR-Spektrum weist jedoch darauf hin, daß zumindest in CDCl_3 nur eines der beiden Tautomeren vorliegt.

Der pKs-Wert von 30 in Wasser beträgt 3,93.

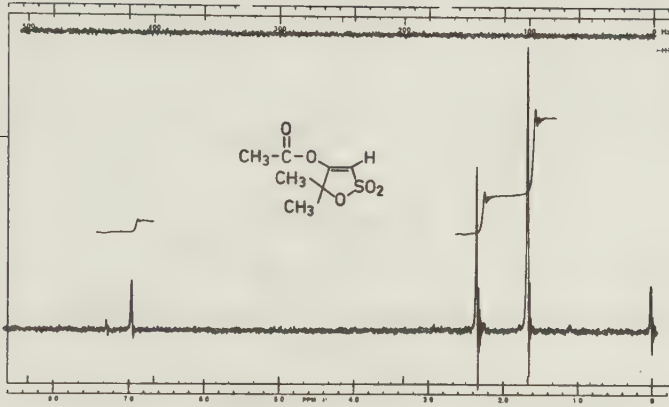


Abb. 6: NMR-Spektrum von **28** in CDCl₃

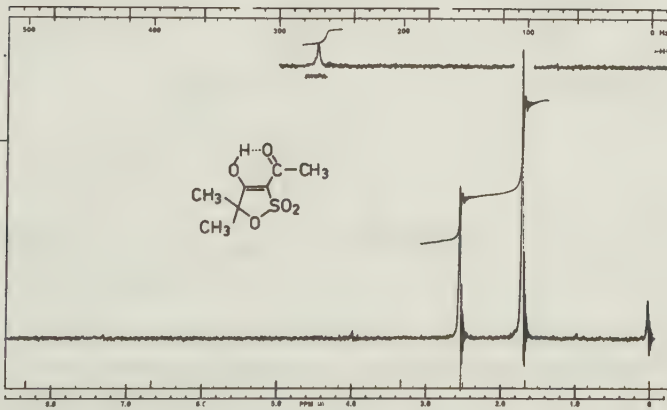
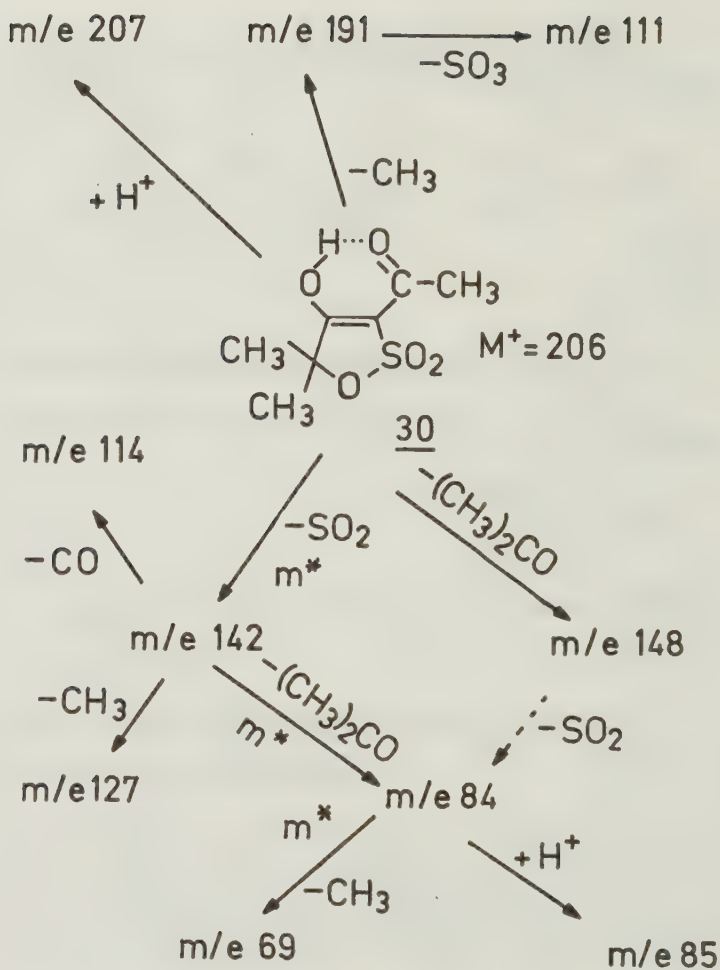


Abb. 7: NMR-Spektrum von **30** in CDCl₃



m/e	43	69	84	85	111	114	127	142	148	191	206	207
rel. Int.	100	100	100	100	10	10	29	36	61	36	42	27

m^* : 50; 56,5; 98

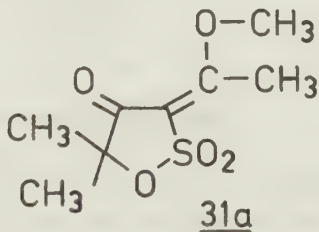
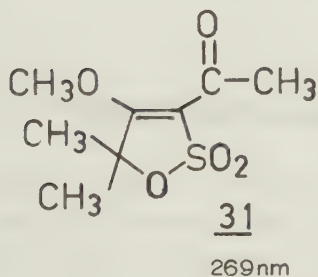
Schema 2

Das Massenspektrum der Verbindung (Schema 2) zeigt neben dem Molekülpeak bei m/e 206 (rel. Intensität 42) einen starken $M^+ + 1$ Peak (rel. Intensität 27), entstanden durch Protonierung der Verbindung. Basispeak bildet das Acetylkation bei m/e 43. Der Abbau von 30 verläuft in mehreren Richtungen. Neu ist gegenüber dem Massenspektrum von 11 die Abspaltung von SO_3 .

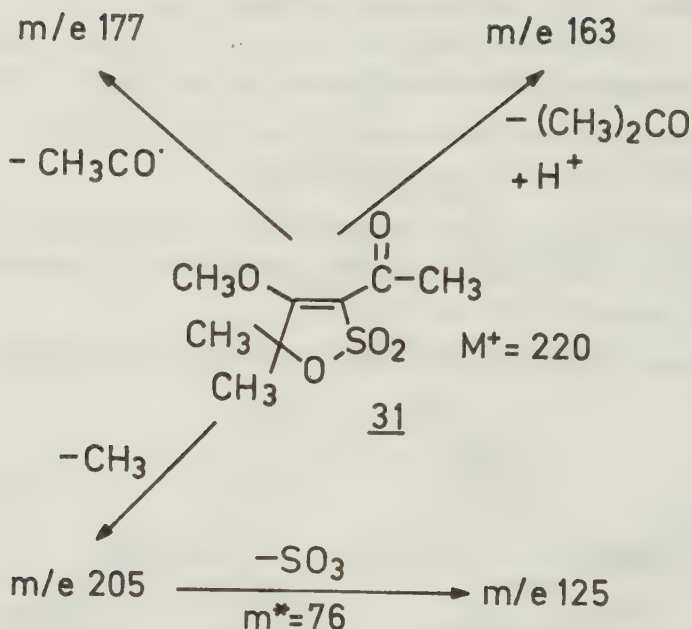
Acyliert man 11 mit Keten in wasserfreiem Äther, so entsteht ein Gemisch aus dem C- und dem O-Acylprodukt 28 und 30.

Die Alkylierung von 30 mit Diazomethan führt überraschender Weise zu keiner einheitlichen Substanz; die schichtchromatographische Trennung ergibt zwei Methylierungsprodukte 31 und 32.

31 erweist sich auf Grund des NMR-Spektrums als Enoläther 31 oder 31a.



Eine Entscheidung zwischen den Isomeren läßt sich auf Grund des Massenspektrums treffen (Schema 3): Ein Signal bei m/e 177 entspricht der Abspaltung eines Acetylrestes aus dem Molekül ($M^+ = 220$). Da eine solche Spaltung nicht aus dem Grundkörper 11 erfolgt, und aus der Methoxyäthylenseitenkette von 31a sehr unwahrscheinlich ist, darf die Formulierung 31 als richtig angenommen werden.



m/e	43	58	125	163	177	205	220
rel. Int.	100	94	56	45	23	60	53

$m^* : 76$

Schema 3

Zur Klärung der Struktur des zweiten Methylierungsproduktes 32 wurde zunächst festgestellt, daß die Verbindung durch Weiterreaktion von 31 mit Diazomethan unter Stickstoffaustritt entsteht. Im NMR-Spektrum von 32 (Abb. 8) findet man drei scharfe Signale in ähnlicher Lage wie bei 31 (bei δ 1,7, 2,3

und 4,0 im Verhältnis 6:3:3), sowie ein weiteres Singulett mit der Intensität von 2 H bei δ 3,6. Dies schließt die Strukturen 32a und b aus.

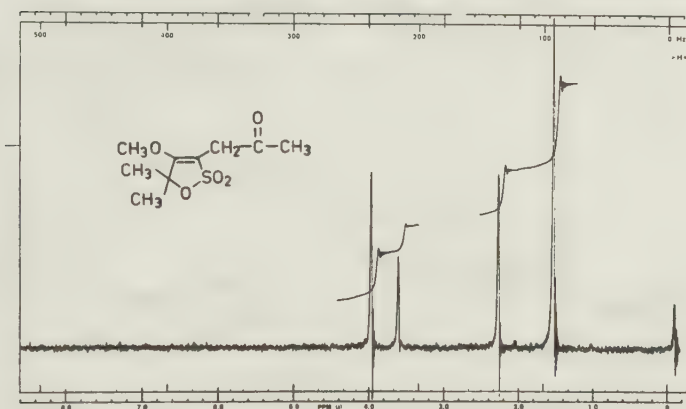
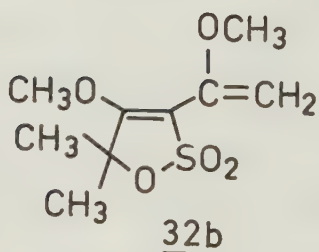
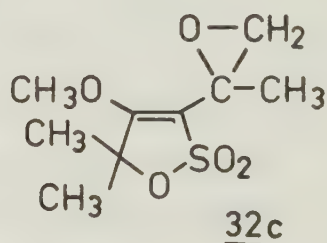
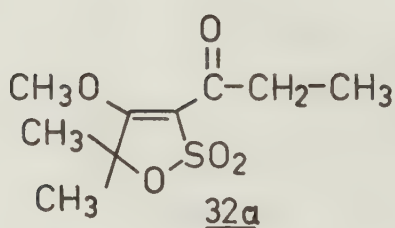
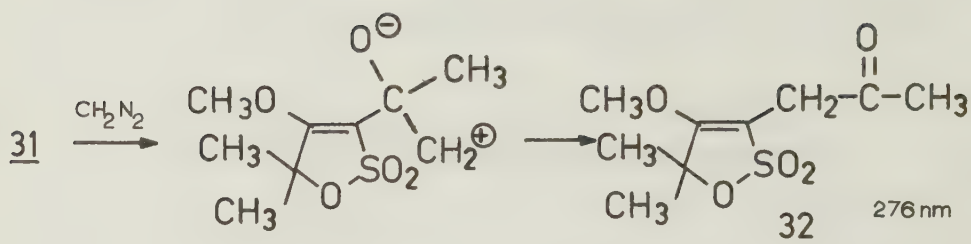
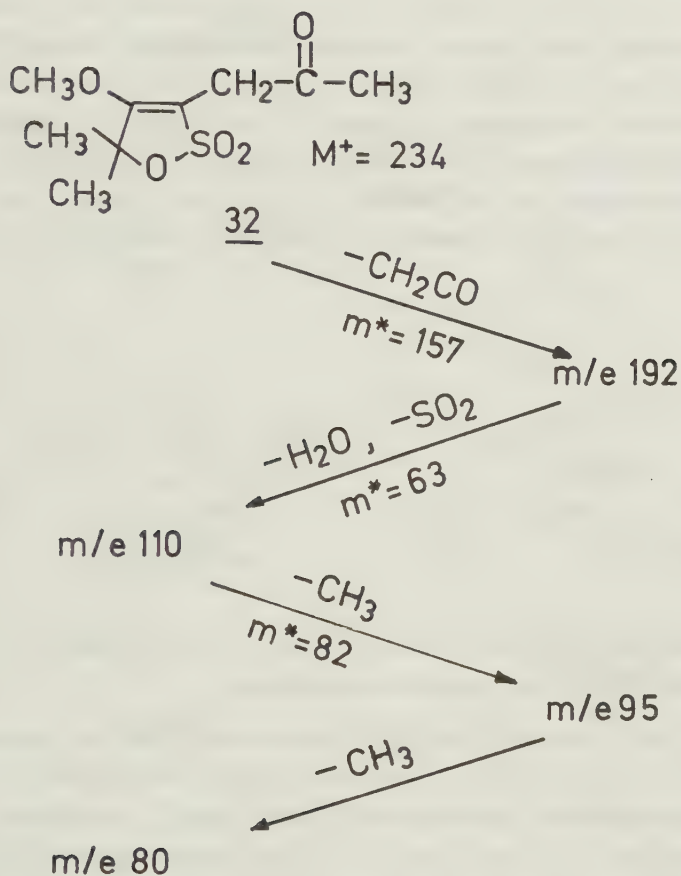


Abb. 8: NMR-Spektrum von 32 in CDCl₃

Weiterhin zeigt das IR-Spektrum, daß in 32 eine Carbonylgruppe vorhanden ist. Hiernach scheidet 32c aus. Es muß sich somit um 32 handeln. Damit stimmt auch die C=O-Absorption im IR-Spektrum (1735 cm^{-1}) überein, die gegenüber der entsprechenden Bande von 31 wegen der fehlenden Konjugation der Carbonylgruppe um 35 cm^{-1} zu höheren Frequenzen hin verschoben ist.



Das Massenspektrum von 32 (Schema 4) zeigt die Abspaltung von Keten aus dem Molekülion $\text{M}^+ = 234$ zu m/e 192 in hoher Intensität, was nur bei Struktur 32 möglich ist.

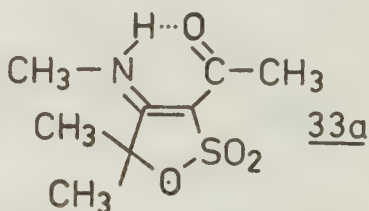
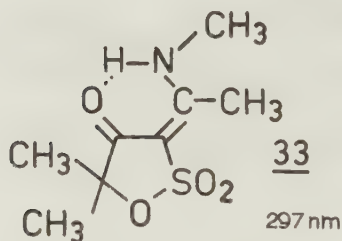


m/e	43	55	70	80	95	110	192	234
rel. Int.	100	100	82	75	48	69	62	82

$m^* = 157; 82; 63$

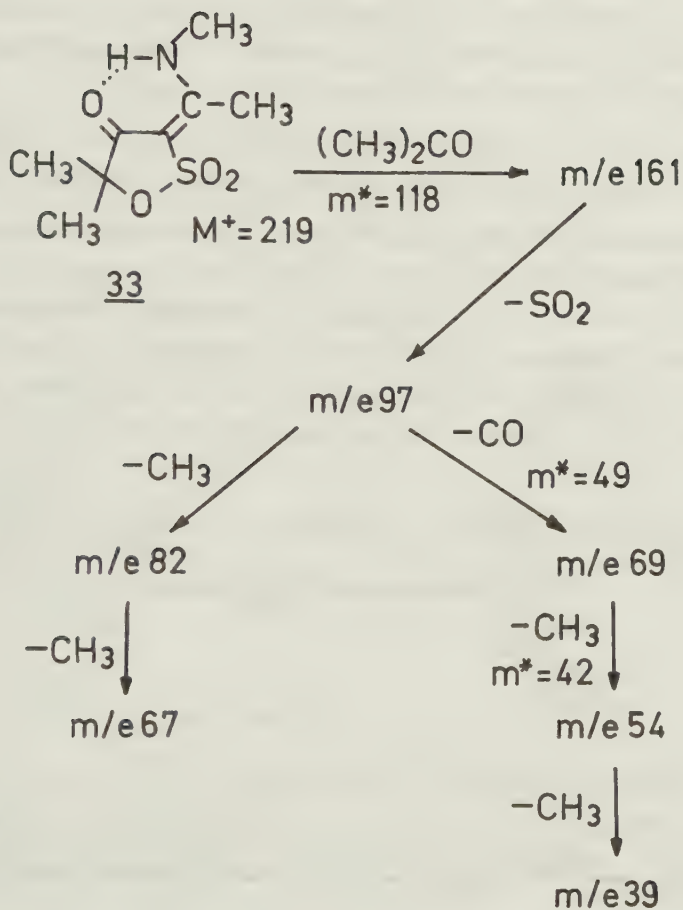
Auch bei der Reaktion von 30 mit Aminen stellt sich die Frage, ob der Angriff am Ring oder an der Seitenkette erfolgt.

30 setzt sich mit Methylamin zu 33 um. Für das Produkt kommen außer den beiden Enaminformen 33 und 33a noch die beiden entsprechenden Iminoenolformen in Betracht. Gegen das Vorliegen einer Iminoenol-Struktur spricht, daß die N-CH₃ Gruppe im NMR-Spektrum als Duplett erscheint, das nach Zugabe von D₂O in ein Singulett übergeht. Die Lage der C=O-Schwingung im IR-Spektrum und ihre Aufspaltung in zwei sich überlagernde Peaks bei 1645 cm⁻¹ und 1620 cm⁻¹ sind dann als Absorption eines vinylogenen Säureamides zu interpretieren.



Die N-H-Valenzschwingungen bei 3230 cm⁻¹ und 3170 cm⁻¹ zeigen, daß auch in fester Form Wasserstoffbrücken ausgebildet sind.

Eine eindeutige Zuordnung erlaubt wiederum das Massenspektrum (Schema 5). Die Fragmentierung verläuft hier ziemlich einheitlich. Wieder tritt das Acetylkation als Basispeak auf. Das Fehlen eines Signals bei M⁺ - 42 oder M⁺ - 43 und die Abspaltung von Kohlenmonoxid aus m/e 97 schließen eine Struktur gemäß 33a aus, so daß der Angriff des Amins an der Seitenkette unter Bildung von 33 erfolgt sein muß.



m/e	39	43	54	67	69	82	97	161	219
rel. Int.	70	100	80	91	60	82	71	27	50

*
m = 118; 49; 42

Schema 5

Auch mit schwächeren Aminen, z. B. mit *o*-Phenylendiamin erfolgt die Umsetzung in analoger Weise. Im Gegensatz zu 3-Acyl-1,3-indandionen ²⁵⁾, die mit *o*-Phenylendiamin sowohl im Verhältnis 1 : 1 als auch 2 : 1 kondensieren, ist im Falle unserer Acylverbindung 30 auch bei verschiedenen Mengenverhältnissen nur das Monokondensationsprodukt 34 zu erhalten.

Die Lage der Carbonylfrequenzen im IR-Spektrum bei 1640 cm^{-1} und 1630 cm^{-1} deutet auf Analogie zu 33 hin, also auf einen Angriff an der Acetylgruppe.

Im NMR-Spektrum (Abb. 9) entspricht ein austauschbares Singulett mit verbreiteter Basis bei δ 5,5 den Protonen der primären Aminogruppe, ein zweites flaches Proton bei δ 11,7 (ebenfalls D_2O -austauschbar) dem Proton der sekundären Aminogruppe mit einer starken intramolekularen Wasserstoffbrücke zur Carbonylgruppe. Diese Wasserstoffbrücken sind auch in fester Form vorhanden, wie die Lage der NH-Schwingungen im IR-Spektrum zeigt:

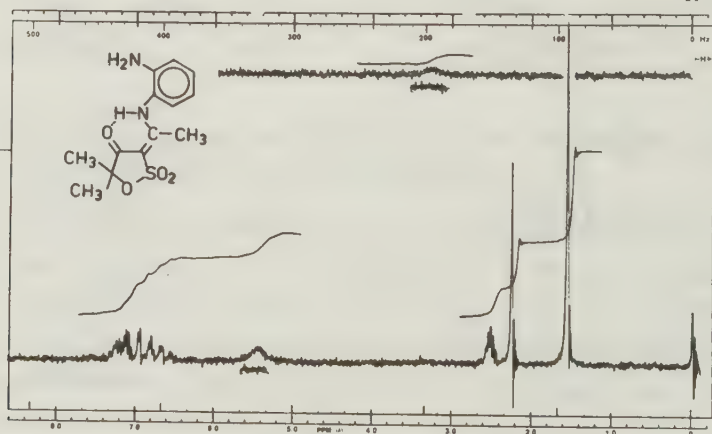
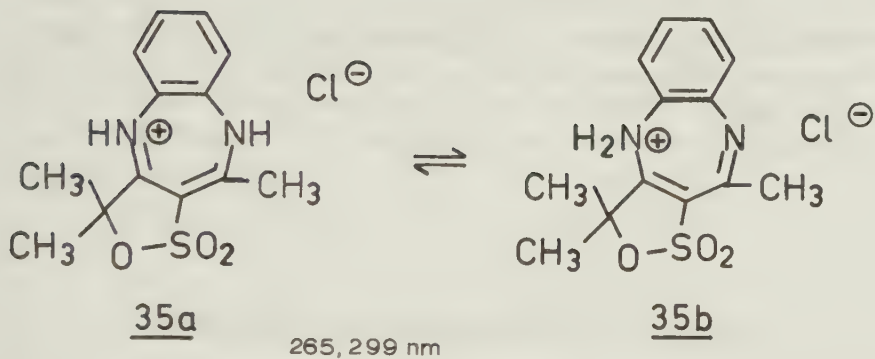
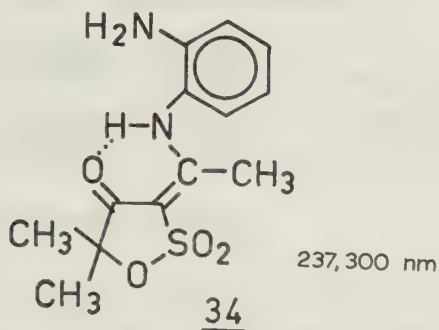


Abb. 9: NMR-Spektrum von 34 in DMSO-d_6

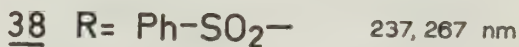
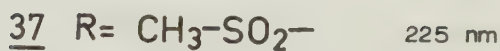
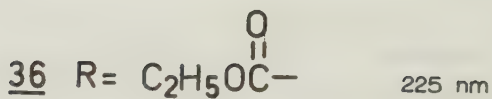
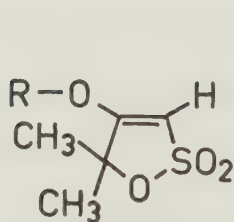
Zwei starke Banden bei 3455 cm^{-1} und 3375 cm^{-1} für das primäre Amin, und zwei schwächere bei 3180 cm^{-1} und 3090 cm^{-1} für das sekundäre Amin, die

durch die Wasserstoffbrücke nach niedrigerer Wellenzahl verschoben sind.



Beim Erwärmen mit äthanolischer Salzsäure fällt aus der anfänglichen Lösung ein violettes Pulver aus. Die Analyse zeigt, daß es sich um das Hydrochlorid des Diazepins (35) handelt; zwischen den Tautomeren a und b kann nicht unterschieden werden. Im NMR-Spektrum tritt nur ein Signal bei δ 10,0 für beide NH-Protonen auf. Alkalien setzen aus der Verbindung 35 die gelb gefärbte Base in Freiheit. Die Ausbeute an reinem Produkt war jedoch so gering, daß von einer weiteren Untersuchung abgesehen wurde.

Acyliert man das Natriumsalz von 11 mit Chlorkohlensäureäthylester, so entsteht der Kohlensäureester 36, der sich, basisch katalysiert, in die Carbäthoxyverbindung 12 umlagern läßt.



Mit Mesylchlorid und Tosylchlorid lassen sich in analoger Weise die Sulfonsäureester 37 und 38 gewinnen. Im IR-Spektrum von 37 (Abb. 10) tritt neben der Sulton-SO₂-Schwingung bei 1340 cm⁻¹ die Sulfonester-SO₂-Absorption bei 1390 cm⁻¹ auf.

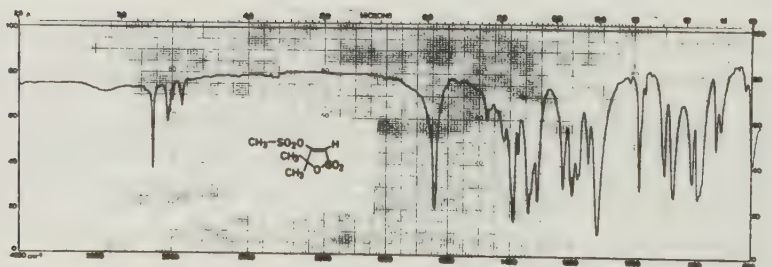


Abb. 10: IR-Spektrum von 37 in KBr

Versuche zur Umlagerung beider Verbindungen in die isomeren Sulfone schlugen fehl. Auch bei sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß wurde stets nur das Kaliumsalz von 11 isoliert. Dies ist erstaunlich, da von den Sulfonsäurephenylestern Fries-Verschiebungen zu o-Sulfon-phenolen bekannt sind ²⁶⁾. 37 und 38 sind also eher als vinyloge Schwefelsäure-sulfonsäure-anhydride zu betrachten und weniger als Analoge von Phenyl-sulfon-derivaten.

Formylierung

Erwärmt man 11 mit ortho-Ameisensäureester, so erhält man die Äthoxymethylenverbindung 39. Trotz mehrmaligem Umkristallisieren bringt die Elementaranalyse von 39 keine befriedigenden Werte. Die Verbindung zersetzt sich auch bei Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit schnell unter Gelbfärbung. Die Struktur ergibt sich jedoch aus den Spektren und chemischen Umsetzungen.

Die Absorption der Carbonylgruppe erscheint im IR-Spektrum bei 1710 cm^{-1} . Das NMR-Spektrum (Abb. 11) zeigt außer den Signalen der Alkylgruppen das Vinylproton bei δ 7,9.

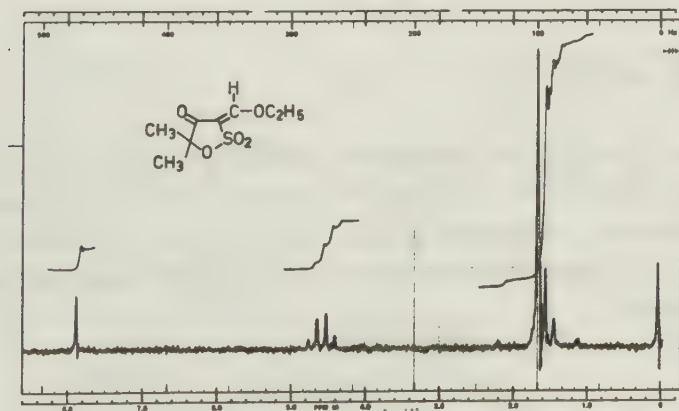


Abb. 11: NMR-Spektrum von 39 in CDCl_3

Die Umsetzung von 39 mit Dimethylamin führt zu Verbindung 40, die auch direkt aus 11 und Dimethylformamiddimethylacetal gewonnen werden kann. Das NMR-Spektrum von 40 (Abb. 12) zeigt für die N-CH₃-Gruppen zwei Signale gleicher Intensität im Abstand von ca. 8 Hz. Außer an die Möglichkeit einer cis-trans-Isomerie ist auch an eine Rotationshinderung durch partiellen C-N-Doppelbindungscharakter zu denken.

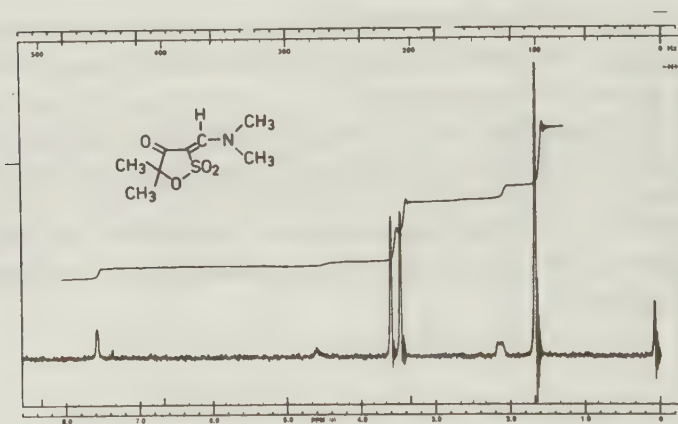
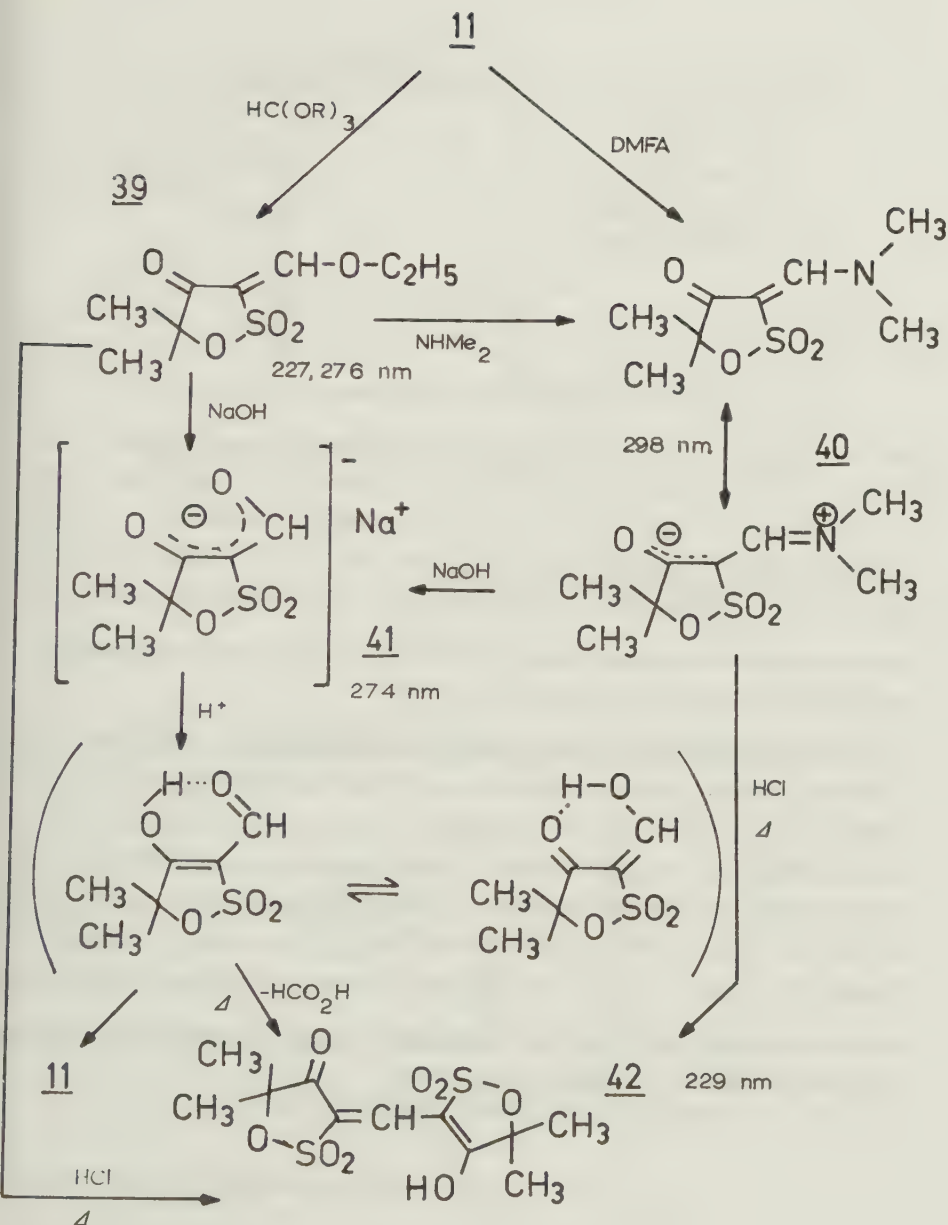


Abb. 12: NMR-Spektrum von 40 in CDCl₃

Behandelt man 39 oder 40 mit äthanolischer Natronlauge, so werden beide zum Natrium Salz 41 verseift. Es erscheint wenig sinnvoll, die negative Ladung lokalisiert zu formulieren. Die Lage des Signals der Vinylgruppe (δ 9,3) im NMR-Spektrum (Abb. 13) weist allerdings darauf hin, daß die Formylgruppe kaum Ladung übernimmt.



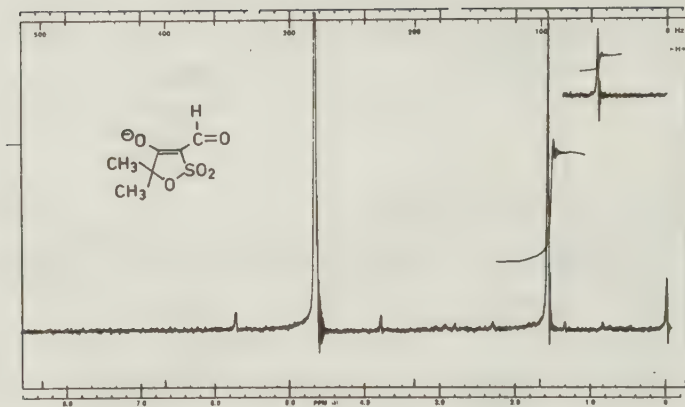
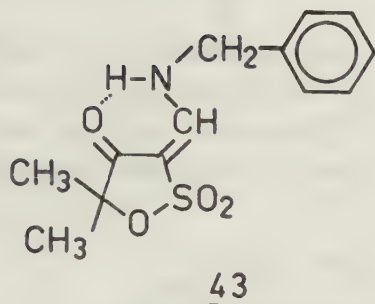


Abb. 13: NMR-Spektrum von 41 in D_2O

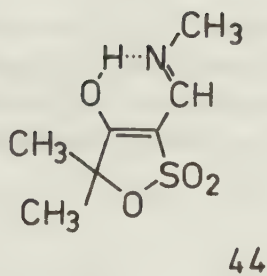
Durch Ansäuern der Lösung von 41 erhält man nur Zersetzungsprodukte der zunächst entstandenen Formylverbindung:

Zehnminütiges Rühren bei Raumtemperatur mit stark saurem Ionenaustauscher in Äthanol. Lösung liefert ein Gemisch aus 11 und der Formylverbindung, bei längerer Reaktionszeit wird nur 11 isoliert. Erwärmt man jedoch 41 in äthanolischer Salzsäure, so erhält man eine neue Verbindung, deren NMR-Spektrum ein Verhältnis von 12 Methylprotonen zu einem Vinylproton zeigt. Daraus ergibt sich in Verbindung mit der Analyse die Struktur 42. Zum selben Hydrolyseprodukt (42) gelangt man auch durch direktes Erhitzen von 39 oder 40 mit Säure.

Durch Aminolyse von 39 oder Amin austausch von 40 erhält man mit Benzylamin bzw. Methylamin die Verbindungen 43 und 44.



302 nm



295 nm

Die neuen Substanzen müssen verschieden formuliert werden, wie sich aus dem Vergleich ihrer NMR-Spektren ergibt. Während nämlich das D_2O -austauschbare Signal im Spektrum von 44 (Abb. 14) bei δ 7,5 liegt, tritt es in 43 bei δ 9,3 - 10,0 (verbreitert) auf. 44 liegt daher, nach Vergleich mit den Spektren von 33 und 34, zumindest in Chloroform als Iminoenol, 43 dagegen als Ketoenamin vor.

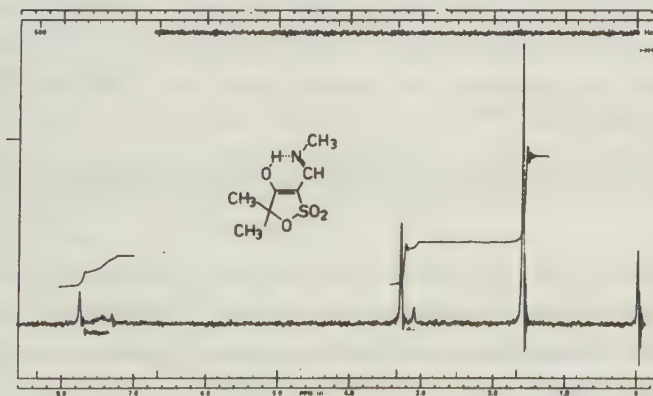
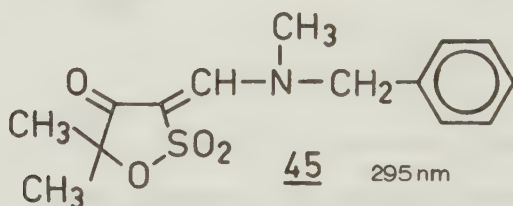


Abb. 14: NMR-Spektrum von 44 in $CDCl_3$

Anders als bei 33 ist allerdings das Signal der Methylen-Protonen in 43 nicht aufgespalten.

Der strukturelle Unterschied zwischen 43 und 44 zeigt sich bei der Reaktion mit Diazomethan: 43 reagiert langsam unter N-Methylierung zu 45. Im NMR-Spektrum liegt die N-CH₃-Gruppe bei δ 3,5. 44 bildet unter den selben Bedingungen mehrere, nicht rein erhältliche Produkte, von denen keines im Dünnschicht-

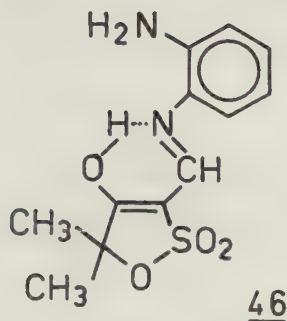


chromatogramm mit 40 identisch ist.

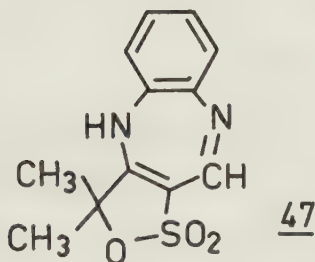
Mit o-Phenylendiamin setzt sich 39 zu 46 um. Ein Vergleich des NMR-Spektrums mit dem der analogen Verbindung 34 zeigt jedoch, daß die Signale der austauschbaren Protonen (beidesmal in DMSO gemessen) recht verschieden sind. Insbesondere das einem Proton entsprechende Signal ist beim Acetylsulton-Derivat 34 bei δ 11,7, beim Formylsulton-Derivat 46 jedoch bei δ 6,8 zu finden. Das UV-Maximum von 46 (364 nm) ist gegenüber dem von 34 (300 nm) stark bathochrom verschoben.

Auf Grund dieser Spektren liegt 46 in DMSO oder Methanol gelöst in der Iminoenolform vor.

Da im IR-Spektrum von 46, im Gegensatz zu dem von 34, außer den Valenzschwingungen der primären Aminogruppe bei 3250 cm^{-1} und 3380 cm^{-1} keine weiteren NH-Valenzschwingungen mehr auftreten, darf 46 auch in fester Form als Iminoenol formuliert werden.



237, 307, 364 nm



310 nm

oder Tautomeres

Beim Eintragen von 46 in Eisessig/Perchlorsäure fällt zunächst ein farbloses Salz aus, das beim Erwärmen zum Diazepin cyclisiert. Aus dem zunächst entstehenden violetten Salz wird beim Neutralisieren der Lösung die Base (47) erhalten. Bereits bei Raumtemperatur erfolgt die Cyclisierung von 46 in äthanolischer Salzsäure.

Aus o-Aminophenol bzw. Harnstoff können mit 39 die offenkettigen Derivate 48 und 49 erhalten werden, die beide auf Grund der Spektren in der Ketoenamin-Struktur vorliegen:

Die NMR-Spektren beider Verbindungen (vergl. Abb. 15) zeigen ein ähnlich aufgespaltenes Signal für das Vinylproton bei δ 8,4, das auf Zugabe von D_2O in ein Singulett übergeht. Die sekundäre NH-Gruppe tritt als Anhebung der Grundlinie bei δ 10,0 bzw. 11,1 in Erscheinung.

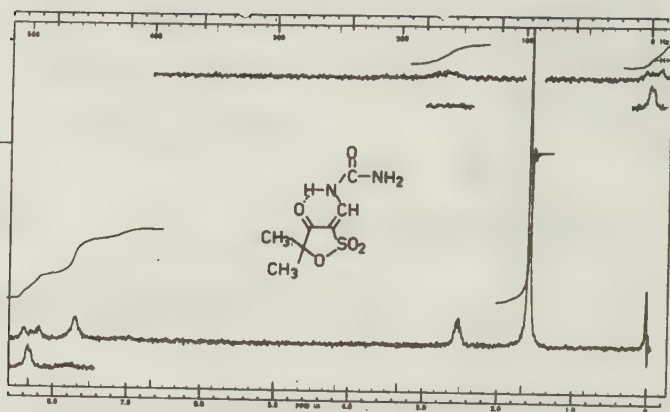
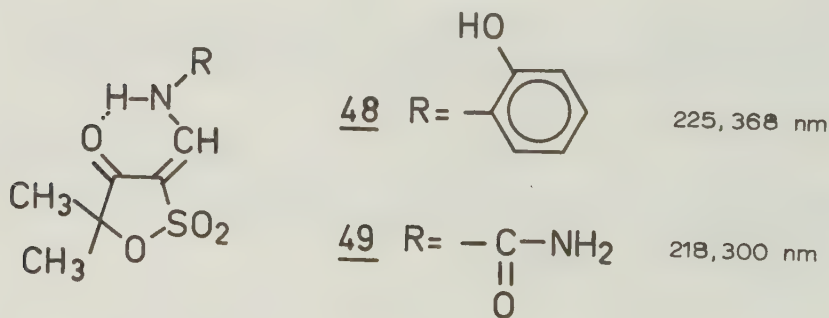
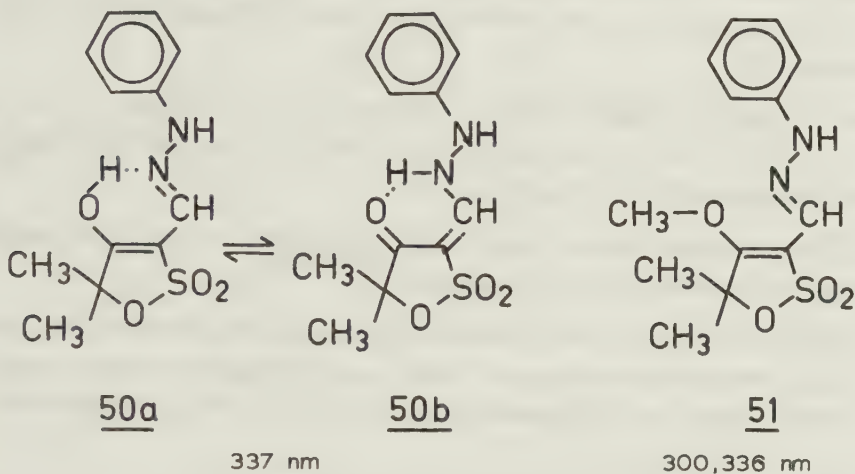


Abb. 15: NMR-Spektrum von 49 in DMSO-d₆



Eine Cyclisierung der Verbindungen mit sauren Kondensationsmitteln wie äthanol. Salzsäure, Perchlorsäure oder Polyphosphorsäure gelang jedoch bisher nicht.

Mit Phenylhydrazin bildet 39 das Hydrazon 50. Um auszuschließen, daß der Angriff an der Carbonylgruppe des Ringes erfolgt, wurde 50 auch aus der Dimethyl-



aminoverbindung 40 und Phenylhydrazin hergestellt.

50 liegt nach den Spektren als Tautomerengemisch vor. Im NMR-Spektrum (Abb. 16) dieser Verbindung erscheinen jeweils zwei Signale für die 6 Methyl-

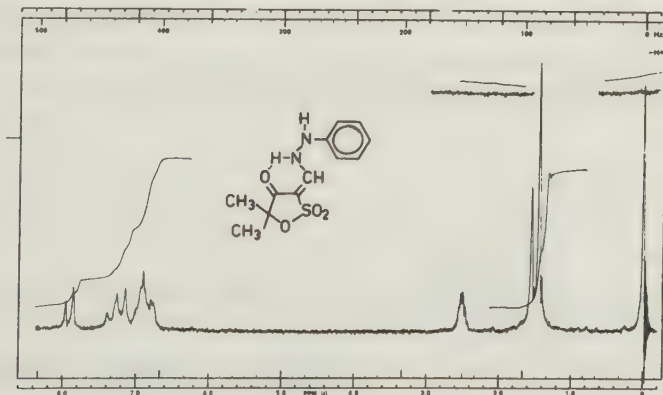


Abb.: NMR-Spektrum von 50 (Tautomerengemisch) in DMSO-d₆

protonen bei δ 1,6 und für das Vinylproton bei δ 7,9 im Verhältnis 2 : 3. Die Absorptionen der NH/OH-Protonen liegen im Bereich der Phenylprotonen und bei δ 8,6; dort zeigt die Integration des verbreiterten Signals weniger als zwei Protonen an.

Das IR-Spektrum zeigt im Bereich der Carbonylbanden zwei Peaks bei 1700 cm^{-1} und 1670 cm^{-1} von mittlerer Intensität; bei 3280 cm^{-1} scheinen NH-Banden von einer OH-Schwingung überlagert zu sein.

50 gibt mit Eisen(III)-chlorid eine rote Färbung und läßt sich mit Diazomethan quantitativ zum Methyläther 51 umsetzen.

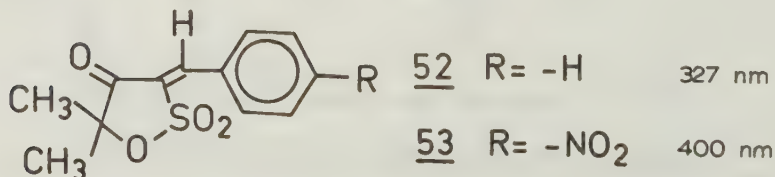
Vergleicht man nun die NMR-Spektren von 51 und 50 (bei gleichem Lösungsmittel), so läßt sich aus der Lage der Methyl- und Vinylsignale ableiten, daß im Tautomerengemisch von 50 wahrscheinlich das Ketoenamin (50b) überwiegt.

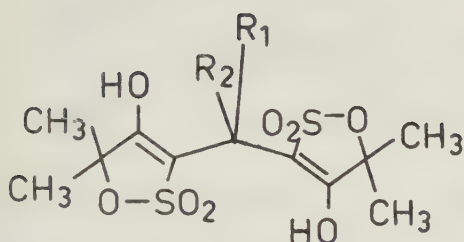
Umsetzung mit Carbonylverbindungen

11 kondensiert mit Benzaldehyd oder p-Nitrobenzaldehyd zu den entsprechenden Benzalverbindungen 52 und 53.

Durch Erwärmen von 52 mit Phenylhydrazin kann - unter Bildung des Benzaldehyd-phenylhydrazons - die Ausgangsverbindung zurückerhalten werden.

Setzt man 11 mit Aceton oder Cyclohexanon um, so entstehen die biscyclischen Produkte 54 und 55, wie Analysen und Spektren zeigen. Beide Verbindungen liegen als Bis-enol vor; sie geben eine rote Färbung mit Eisen(III)-chlorid.





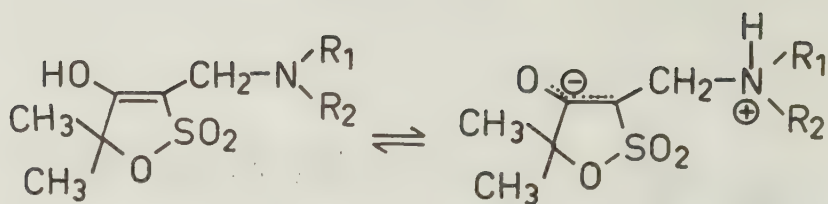
54 $R_1=R_2= -CH_3$ 217 nm

55 $R_1,R_2= =C_5H_{10}$
225 nm

Mannich-Reaktion

Mit Formaldehyd und Aminen reagiert 11 im Sinne einer Mannich-Reaktion z. B. unter Bildung von 56 oder 57.

Die IR-Spektren (vergl. Abb. 17) zeigen eine Absorption der OH-Gruppe bei 3400 cm^{-1} bzw. 3430 cm^{-1} . Außerdem sind die CH-Valenzschwingungen von einer breiten Bande von 2400 cm^{-1} bis 3100 cm^{-1} überlagert, die den NH-Schwingungen einer Ammoniumsalzstruktur zugeordnet werden kann. Auffallend ist die Verschiebung der SO_2 -Bande in beiden Verbindungen nach 1285 cm^{-1} . Es scheint demnach im Kristall ein Gemisch der Enolform und der zwitter-



56 $\text{R}_1 = \text{R}_2 = -\text{CH}_3$ 238 nm

57 $\text{R}_1, \text{R}_2 = -\text{C}_5\text{H}_{10}$ 237 nm

ionischen Struktur vorzuliegen.

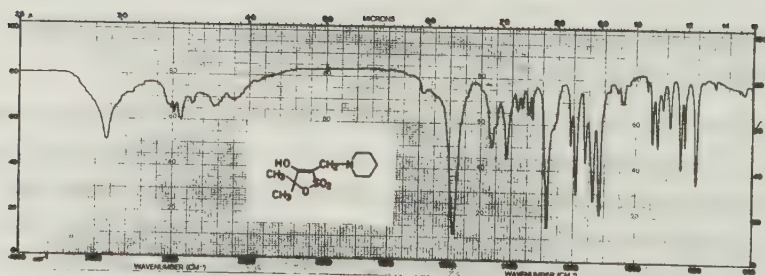


Abb. 17: IR-Spektrum von 57 in KBr

Im NMR-Spektrum von 56 (Abb. 18) treten zwei Signale für die Aminomethylgruppen um δ 2,7, sowie - undeutlicher - zwei Absorptionen für die CH_2 -Gruppe bei δ 4,0 auf. Offenbar liegt 56 auch in methanolischer Lösung als Gleichgewicht vor. Geht man davon aus, daß Methylprotonen durch eine positive Ladung am benachbarten Stickstoff zu tieferem Feld hin verschoben werden ²⁷⁾, so dürfte der Betain-Anteil etwa 75 % betragen.

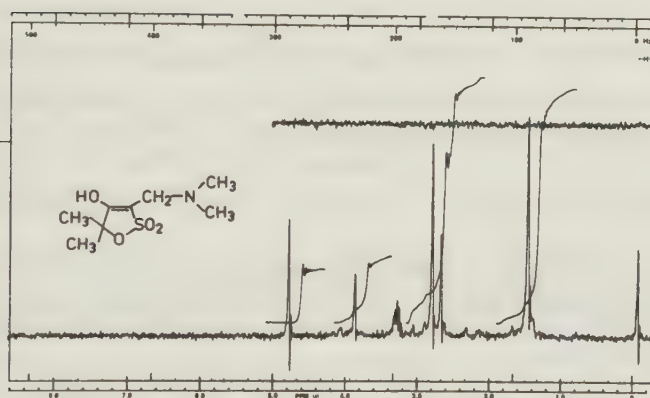
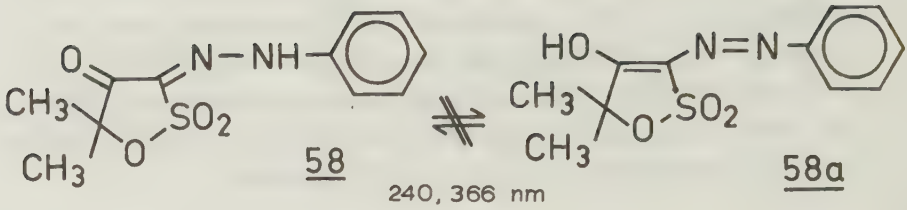


Abb. 18: NMR-Spektrum von 56 in MeOH-d_4

Umsetzung mit Diazoniumsalz

Phenyldiazoniumchlorid reagiert mit dem Natriumsalz von 11 zu 58. Nach den Erfahrungen mit dem Azo-bis-sulfon 27 war zu erwarten, daß 58 ebenfalls in der Azo-Form 58a vorliegen würde. Dies ist jedoch weder in kristalliner Form noch in Lösung der Fall.

Im IR-Spektrum der Verbindung tritt nämlich keine OH-Schwingung, wohl aber eine Carbonylbande bei 1670 cm^{-1} auf.



Das austauschbare Proton im NMR-Spektrum(gemessen in DMSO) tritt bei δ 10,0 nur als ganz leichte Anhebung der Grundlinie in Erscheinung; es muß dementsprechend als NH-Proton gedeutet werden.

Umsetzung mit Aminen

Erhitzt man 11 mit der stöchiometrischen Menge Anilin auf 110°C , so destilliert Wasser aus dem Reaktionsgemisch. Nach Aufarbeitung kann aus dem Rückstand 59 gewonnen werden.

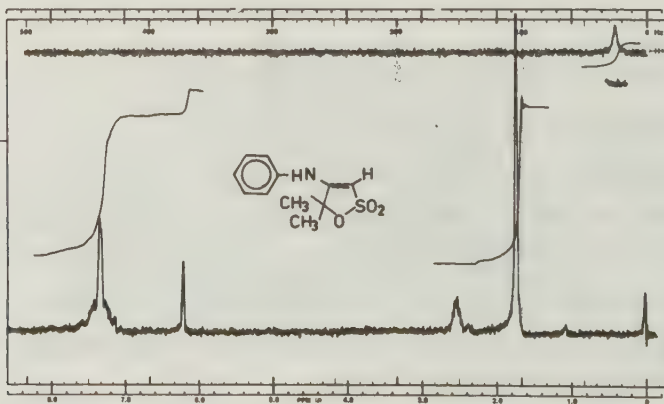
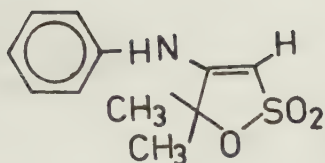


Abb. 19: NMR-Spektrum von 59 in DMSO-d_6



59 267 nm

Das NMR-Spektrum (Abb. 19) mit Signalen für ein Vinyl- und ein austauschbares Proton zeigt, daß die Verbindung in DMSO ausschließlich in der Enaminform vorliegt.

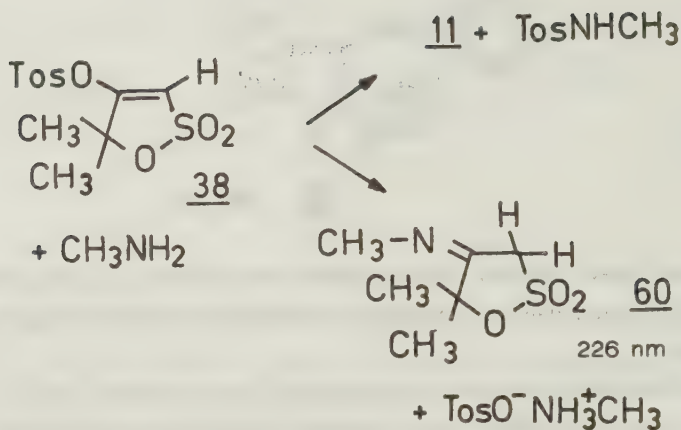
Mit aliphatischen primären oder sekundären Aminen konnten weder die Verbindung 11 noch ihr Enoläther 16 zur Reaktion gebracht werden trotz hochsiedender Schleppmittel und Zusatz von Katalysatoren wie p-Toluolsulfonsäure.

In der Hoffnung, derartige Amino-Derivate über die Sulfonester herstellen zu können, haben wir die O-Mesylverbindung 37 mit Methylamin umgesetzt. Man erhält dabei lediglich Methansulfonsäuremethyleamid und das Salz der Ausgangsverbindung 11. 37 wirkt also nicht "alkylierend" sondern "sulfonierend".

Anders verhält sich jedoch der Tosylester 38, bei dessen Umsetzung mit Methylamin neben p-Toluolsulfonsäuremethyleamid und dem Salz von 11 in geringer Menge auch Methylanmoniumtosylat und die gesuchte Verbindung 60 entstehen.

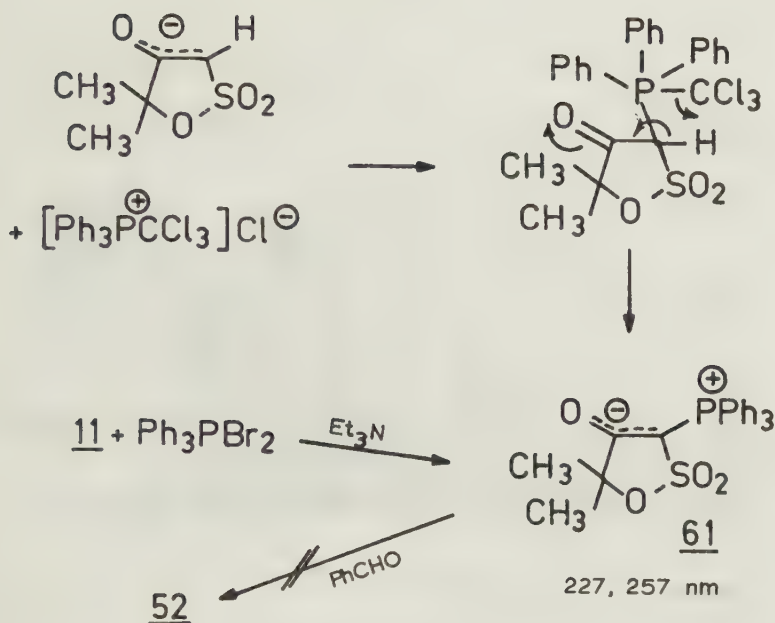
Das NMR-Spektrum von 60 (in CDCl_3) zeigt drei Singulett bei δ 1,5 (6H), 2,8 (3H) und 3,9 (2H). Die Verbindung liegt also in Chloroform in der Ketiminstruktur vor.

Im IR-Spektrum treten jedoch Banden im Gebiet der NH-Valenzschwingungen auf, die auf das zumindest teilweise Vorliegen des tautomeren Enamins hinweisen.



Umsetzung mit organischen Phosphorverbindungen

Um die Reaktivität am C-4 zu erhöhen, haben wir versucht, das Chlorid herzustellen. Da bei der Einwirkung von anorganischen Säurechloriden auf 11 jedoch Zersetzung eintritt, setzten wir 11 mit Tetrachlorkohlenstoff und Triphenylphosphin um ²⁸⁾. Hierbei entsteht aber nicht das gesuchte vinyloge Säurechlorid, sondern das Phosphor-ylid 61. Der Angriff des Phosphoniumsalzes erfolgt also bei 11 nicht am Sauerstoff, sondern am α -C-Atom, so daß die Umsetzung folgendermaßen zu formulieren ist:



Das Phosphor-ylid (**61**) wird auch aus **11** und Triphenylphosphindibromid unter Zusatz von Triäthylamin ²⁹⁾ in hohen Ausbeuten erhalten. Dagegen kann die übliche Darstellungsweise für Phosphor-ylide ³⁰⁾ aus Triphenylphosphin, Alkylbromid und einer starken Base nicht auf die Monobromverbindung **24** angewendet werden, offenbar wegen des elektropositiven Charakters des Halogens.

61 ist hydrolyseunempfindlich und schmilzt ohne Zersetzung bei 234° C. Das IR-Spektrum der Verbindung (Abb. 20) ist durch das Fehlen der Carbonylbande und eine bathochrome Verschiebung der SO_2 -Absorption nach 1305 cm^{-1} gekennzeichnet. Eine ähnlich langwellige Absorption der SO_2 -Gruppe weisen nur noch die zwitterionischen Mannichprodukte **56** und **57** auf.

Eine "Olefinierung" von Benzaldehyd mit **61** zu der bekannten Verbindung **52** war nicht möglich.

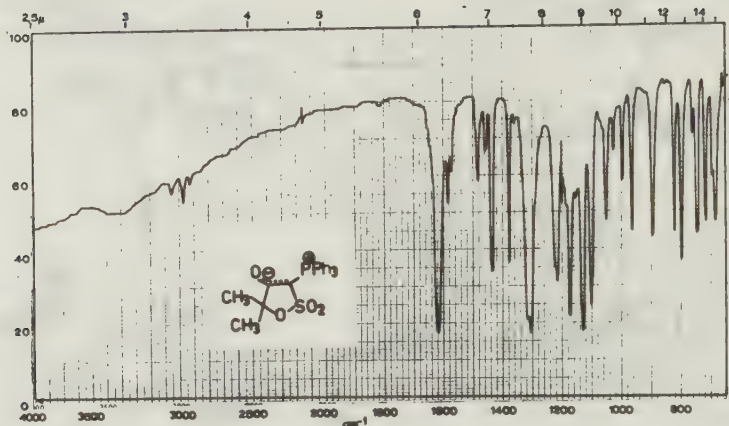
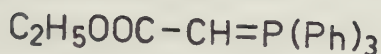


Abb. 20: IR-Spektrum von 61 in KBr

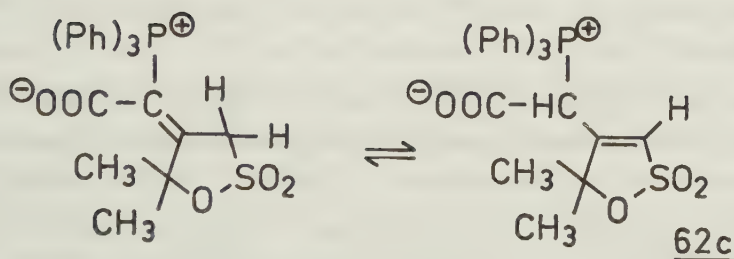
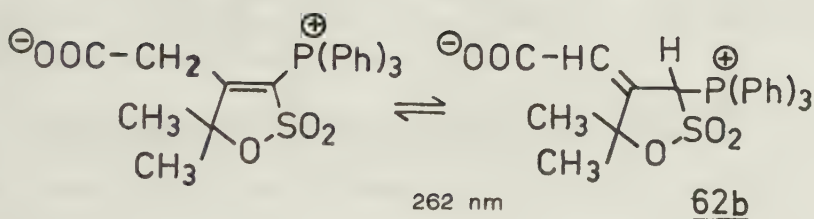
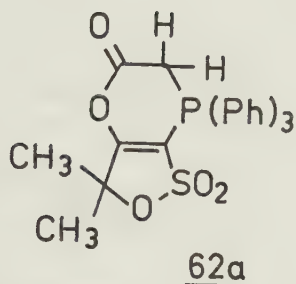
Wir untersuchten nun, ob sich 11 als Carbonylkomponente für eine Wittig-Olefinierung eignet.

Bemerkenswert bei der Umsetzung von 11 mit Carbäthoxymethylen -triphenylphosphoran (XXI) ³¹⁾ ist zunächst, daß kein Triphenylphosphinoxid entsteht. Auf Grund der Elementaranalyse könnte das Reaktionsprodukt (62) aus je einem Molekül der beiden Ausgangssubstanzen, verbunden mit einer Verseifung der Estergruppe von XXI, entstanden sein; demnach kommt die Struktur 62a - c in Frage.

Das NMR-Spektrum von 62 zeigt außer den Methyl- und Phenylsignalen zwei Peaks bei δ 4,9 und 5,1 in der Intensität je eines Protons, die beide gegen D₂O austauschbar sind.



XXI



Im IR-Spektrum (Abb. 21) findet man Absorptionen im Doppel-Bindungs-bereich bei 1630, sowie bei 1600 cm^{-1} , aber keine Esterbanden. Eine weitere starke Bande liegt bei 1300 cm^{-1} , die die übliche SO_2 -Schwingung bei 1320 cm^{-1} überlagert. Die angegebenen Absorptionen können einem Carboxylat-Ion zugeordnet werden.

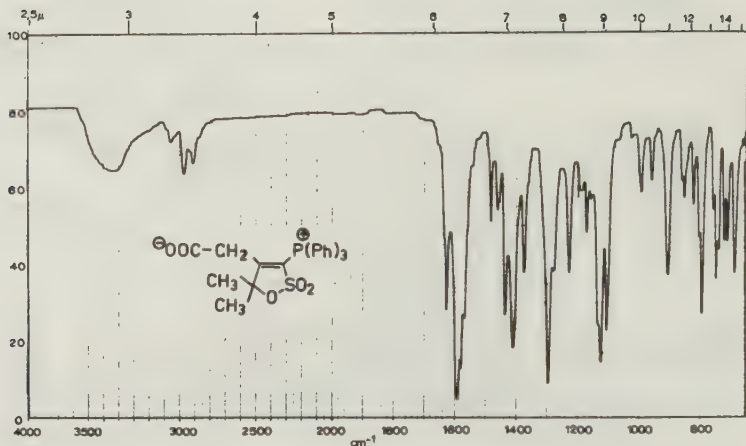


Abb. 21: IR-Spektrum von 62 in KBr

Der hohe Schmelzpunkt von 247° weist auf einen stark polaren Bau der Verbindung 62 hin.

62 zeigt zwitterionischen Charakter in seinem Löslichkeitsverhalten: Die Verbindung löst sich sowohl in Lauge als auch in Säure und kann jeweils durch Neutralisation wieder ausgefällt werden.

Auf Grund dieser Eigenschaften, insbesondere der fehlenden Lacton-Carbonylbande im IR-Spektrum, kann man die Struktur 62a ausschließen.

62 wird auch erhalten, wenn man das Ylid 61 mit dem Phosphoran XXI umsetzt - offenbar eine normale Wittig-Reaktion, bei der als Nebenprodukt Triphenylphosphinoxid entsteht - und anschließend den Ester verseift. Daher kann die Struktur 62c ausgeschlossen werden.

Die verbleibende Formulierung 62b steht mit sämtlichen Beobachtungen im Einklang. Hinsichtlich der Tautomerie von 62b ist auf Grund des NMR-Spektrums keine sichere Aussage zu machen. Die beiden Protonensignale bei δ 4,9 und

5, 1 sind mit beiden Strukturen zu vereinbaren, da auch im Fall des Carboxymethylentautomeren eine starke Aufspaltung (bei 62: $J = 14,5$ Hz) durch den Phosphor in Allylstellung zu erwarten ist ⁴⁶⁾. Wegen des beobachteten vollständigen D_2O -Austausches beider Signale bevorzugen wir die Formulierung als Methylenverbindung, da das andere Tautomere nur austauschen kann, wenn ein mobiles Tautomerengleichgewicht vorliegen würde.

Derartige Reaktionen von Wittigreagentien mit stark aciden Ketonen sind u. W. noch nicht beschrieben.

Anders sollte die Reaktion verlaufen, wenn die α -Stellung von 11 blockiert ist. Setzt man die α -Benzalverbindung 52 mit dem Phosphoran XXI um, so erhält man hierbei statt einer Olefinierung wieder das Ylid 61; die Benzalgruppe wird zur Bildung von Zimtsäureäthylester verbraucht.

d) Struktur und Umsetzungen der 3-Carbäthoxy-Verbindung

Die Verbindung 12 liegt, wie die Spektren zeigen, praktisch vollständig als Chelat vor:

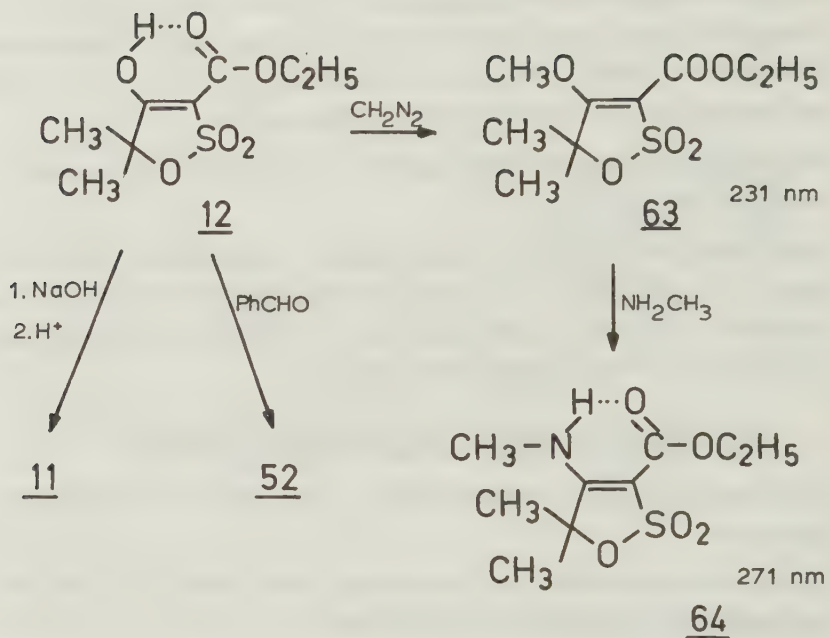
Die OH-Bande im IR-Spektrum ist sehr breit ($3100 - 3300\text{ cm}^{-1}$), die Ester-carbonyl-Bande nach 1680 cm^{-1} verschoben.

Im NMR-Spektrum zeigt ein Signal mit verbreiteter Basis bei $\delta\ 9,4$ das OH-Proton an, während ein Signal für ein Methinproton nicht vorhanden ist.

Die Verbindung 12 ist erwartungsgemäß eine stärkere Säure als 11, ihr pKs-Wert (gemessen in Wasser) beträgt 3,85.

Durch längeres Kochen mit wäßriger Kalilauge läßt sich der Ester verseifen. Beim Ansäuern decarboxyliert die freie β -Ketosäure sofort zur unsubstituierten Verbindung 11.

Die leichte Verseifbarkeit erweist sich auch bei der Umsetzung mit Benzaldehyd in Gegenwart von Eisessig/Natriumacetat, bei der man die Benzalverbindung 52 erhält.

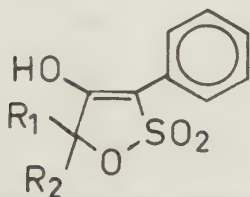


Diazomethan alkyliert **12** zum Methyläther **63**. Der Fortfall der Chelatisierung beim Übergang von **12** zu **63** äußert sich im IR-Spektrum in einer Verschiebung der Estercarbonylbande um 40 cm⁻¹ nach höherer Frequenz und im UV-Spektrum durch eine Blauverschiebung.

Im Gegensatz zur 3-unsubstituierten Methoxyverbindung (**16**) reagiert **63** leicht mit Aminen. Mit Methylamin z. B. entsteht das Enamin **64**. Zur Klärung der Struktur von **64** dienen NMR- und IR-Spektrum. Im IR-Spektrum weist die Lage der Carbonylbande bei 1670 cm⁻¹ auf Chelatisierung hin. Zudem sind die NH-Valenzschwingungen bei 3300 cm⁻¹ und 3220 cm⁻¹ deutlich zu sehen. Das Signal der NCH₃-Protonen im NMR-Spektrum ist durch Kopplung mit dem NH-Proton aufgespalten. **64** ist daher als Enamin zu formulieren.

e) Struktur der 3-Phenyl-Verbindungen

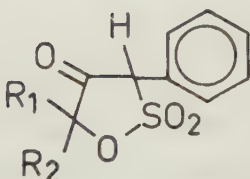
Wie oben erwähnt, gelang in der Reihe der Phenylmethansulfonsäure-Derivate die Herstellung von Sultonen mit un-, mono- und disubstituierter 5-Stellung (13, 14, 15).



13 $R_1 = R_2 = H$



14 $R_1 = CH_3; R_2 = H$



15 $R_1 = R_2 = CH_3$

Die Verbindungen zeigen ähnliche pKs-Werte zwischen 3,70 und 3,97 (gemessen in Wasser), sowie gleiche UV-Maxima (254 - 255 nm) und geben eine rote Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

In den NMR-Spektren treten jedoch Unterschiede hervor.

Während nämlich in DMSO- d_6 die alkylierten Verbindungen 14 und 15 (vergl. Abb. 22) praktisch ausschließlich als Enol vorliegen - das OH-Proton zeigt sich durch ein Anheben der Grundlinie bei δ 9,5 bzw. 8,6; ein Methinproton ist nicht zu sehen - muß die 5-unsubstituierte Verbindung 13 Ketostruktur besitzen, da bei δ 5,2 ein langsam austauschbares Signal für ein Methinproton erscheint.

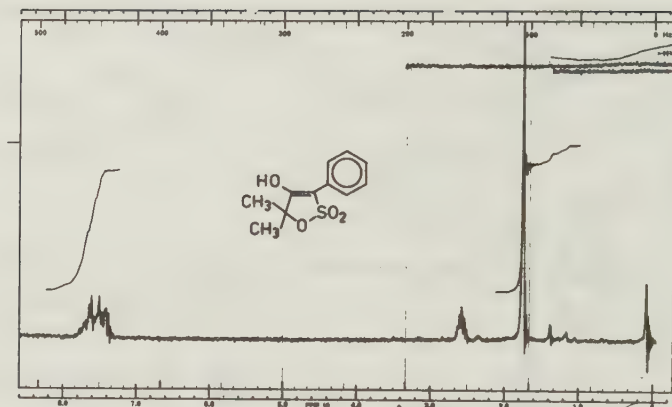


Abb. 22: NMR-Spektrum von 15 in DMSO- d_6

Das Tautomerengleichgewicht erweist sich als stark lösungsmittelabhängig:
In Chloroform findet man in den Spektren aller drei Verbindungen (13, 14, 15)
(vergl. Abb. 23) Signale von Methinprotonen bei δ 5,2 (1H). Charakteristisch

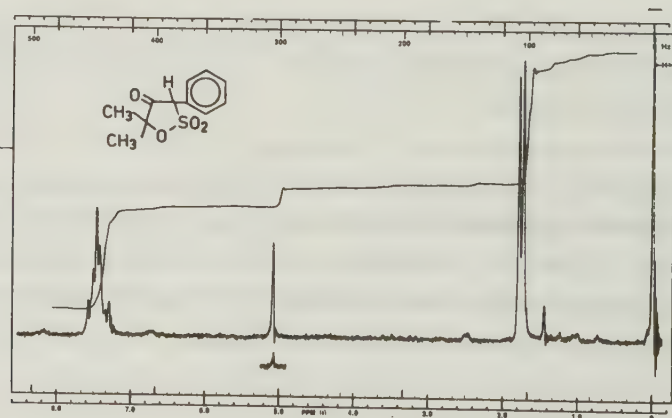


Abb. 23: NMR-Spektrum von 15 in $CDCl_3$

ist die Aufspaltung der Signale für die Methylgruppen in 15 wegen der Nicht-äquivalenz der Substituenten in 5-Stellung der Ketoform (vergl. Abb. 26).

Wie zu erwarten, findet man in Lösungsmitteln mittlerer Polarität ein Gleichgewicht zwischen Keto- und Enolform (s. Tab. 3); in Aceton z. B. liegt 15 zu ca. 20 - 25 % als Keton vor.

Bei den kristallinen Substanzen scheinen die Verhältnisse jedoch geradezu umgekehrt zu sein, wie die IR-Spektren zeigen:

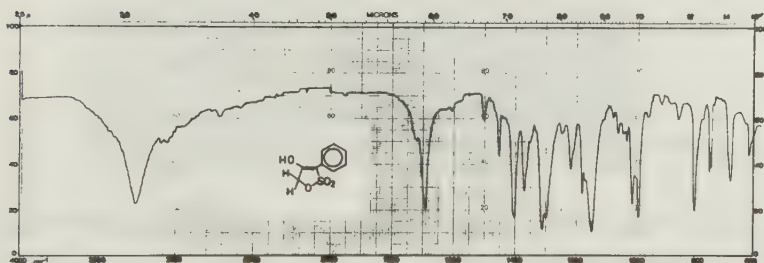


Abb. 24: IR-Spektrum von 13 in KBr

13 weist eine starke OH-Bande bei 3250 cm^{-1} , aber keine Carbonylbande auf (Abb. 24).

Im IR-Spektrum von 15 (Abb. 25) dagegen fehlt die OH-Bande fast völlig, während die Ketobande bei 1765 cm^{-1} stark ausgeprägt ist. Absorptionen von C=C-Bindungen um 1680 cm^{-1} (wie in 13) sind hier nicht vorhanden.

Die monoalkylierte Verbindung 14 zeigt sowohl OH- und C=C- als auch, wenn- gleich schwächer, C=O-Banden.



Abb. 25: IR-Spektrum von 15 in KBr

Die vergleichende Interpretation der NMR-, IR- und UV-Spektren von 13, 14 und 15 führt zu folgendem Ergebnis:

Tabelle 3

	R ₁	R ₂	in KBr	in MeOH	in DMSO	in Aceton	in CHCl ₃
E _T -Werte ³²⁾				55,5	45,0	42,2	39,1
<u>13</u>	H	H	E	E	K	-	K
<u>14</u>	CH ₃	H	K/E	E	E	-	K
<u>15</u>	CH ₃	CH ₃	K	E	E	K/E	K

1. Je polarer das Lösungsmittel ist, desto mehr verschiebt sich das Gleichgewicht zur Enolform, da nur diese zum Solvens Wasserstoffbrücken ausbilden kann.

2. Der Ketoanteil in Lösung sinkt mit der Einführung von Alkylresten in 5-Stellung. Dies dürfte auf die gegenseitige Behinderung einer Methylgruppe und des Phenylringes in der Ketoform zurückzuführen sein, die beim Enol entfällt (Abb. 26).

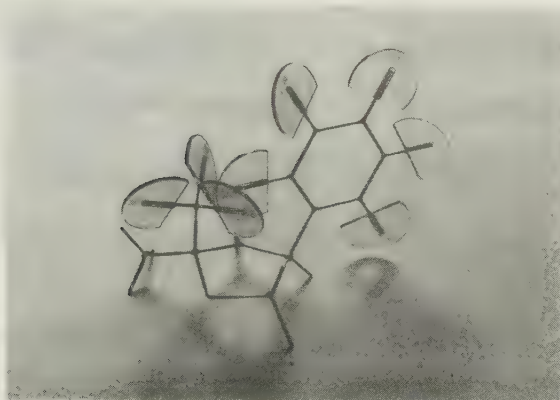


Abb. 26: Dreiding-Modell von 15 (Ketoform)

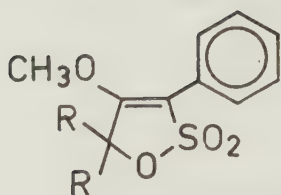
3. Im kristallinen Zustand liegen andere Verhältnisse vor.

f) Umsetzungen der 3-Phenylverbindungen

Der Sultonring der 3-Phenylverbindungen ist wie der der 3-unsubstituierten 1,2-Oxathiolan-4-on-2,2-dioxide gegen Säuren und Basen hydrolysebeständig.

Mit Diazomethan werden 13 und 15 zu den O-Alkylderivaten 65 bzw. 66 methyliert. Auch diese zeigen die gleiche Stabilität gegen Ringspaltung wie die 3-unsubstituierte Methoxyverbindung (16).

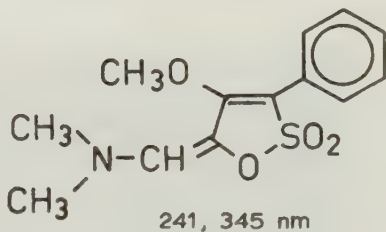
Die Aktivierung durch die Phenylgruppe reicht nicht aus, um die Methoxygruppe einem nukleophilen Angriff zugänglich zu machen; ein Austausch gegen Amine z. B. gelingt hier nicht.



65 R=H 255 nm

66 R=CH₃ 228, 267 nm

67



241, 345 nm

Von Interesse ist die Acidität der beiden H-Atome am C-5 der Verbindung 65. In äthanolischer Lösung kann bei der Titration mit äthanol. Kalilauge kein pH-Sprung erhalten werden. Weder in Chloroform noch in DMSO erfolgt ein Austausch der Protonen mit NaOD.

Andererseits kann 65 durch Erwärmen in DMFA in 5-Stellung substituiert werden, wie Spektren und Analyse des Umsetzungsproduktes (67) beweisen. Erwartungsgemäß ist das Signal der N-Methylprotonen im NMR-Spektrum von 67 (Abb. 27) nicht aufgespalten. Das Vinylproton erscheint in normaler Position bei δ 6,0.

Vielfältige Versuche, 65 mit Aldehyden am C-5 zu kondensieren (saure, basische Katalyse, Wasserabscheider, Polyphosphorsäure), führten zu keinem Umsetzungsprodukt.

Es wurde daher versucht, 5-Alkyliden-Verbindungen aus entsprechend substituierten offenkettigen Verbindungen durch Dieckmann-Kondensation zu erhalten

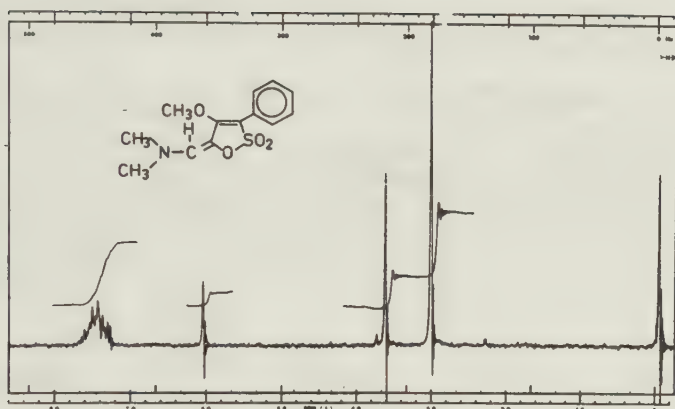
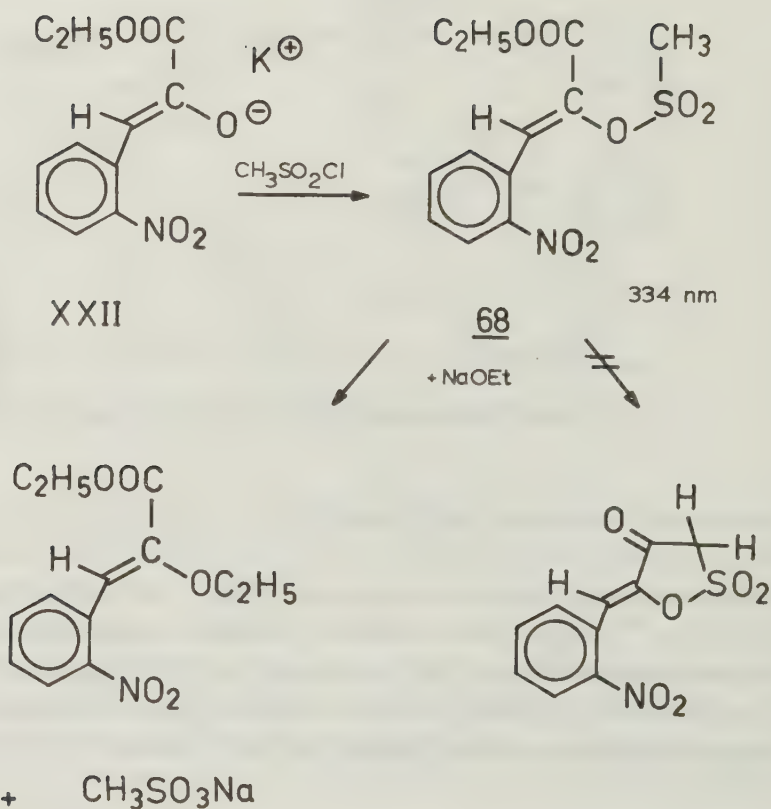


Abb. 27: NMR-Spektrum von **67** in CDCl₃

Zu diesem Zweck wurde das Kaliumsalz des o-Nitro-2-hydroxy-zimtsäure-äthylesters³³⁾ mit Sulfonsäurechloriden umgesetzt. Lediglich mit Mesylchlorid konnte ein Sulfonsäureester (**68**) erhalten werden. Eine Kondensation von **68** zum cyclischen Derivat erfolgt jedoch mit Natriumäthylat nicht; man isoliert neben Natrium-methansulfonat den Enoläther von XXII. Auch Kalium-t-butylat als Kon-



densationsmittel bewirkt keinen Ringschluß.

g) Vergleich der 1,2-Oxathiolan-4-on-2,2-dioxide mit Tetronsäuren

1. Beide Verbindungsklassen enolisieren stärker als die entsprechenden offenkettigen Verbindungen. Der Enolisierungsgrad ist in beiden Fällen stark substituenten- und lösungsmittelabhängig ¹⁾.
2. Die β-Keto-propansultone sind im Gegensatz zu einfachen Sultonen gegen

Säuren wie Basen beständig. Auch die Tetronsäuren sind wesentlich hydrolysebeständiger als einfache γ -Lactone ^{1, 34)}. Unterschiede bestehen jedoch bei den Äthern beider Verbindungsklassen. Während von Tetronsäureäthern über Ringöffnung mit Nukleophilen berichtet wurde, konnte bei den hier beschriebenen Alkoxy-sultonen entsprechendes nicht festgestellt werden.

3. Die UV-Maxima analoger Verbindungen aus beiden Klassen liegen fast gleich.
4. Die 3-unsubstituierten 1,2-Oxathiolan-4-on-2,2-dioxide (10, 11) sind mittelstarke Säuren. Interessant ist ein Vergleich der pKs-Werte des β -Keto-fünfringsulfons XII, des Cyclopentan-1,3-dions, der Verbindung 11 und der α -substituierten Tetronsäure (vergleiche Tab. 4).

Tabelle 4

Verbindung	pKs	UV λ max [nm]
XII	5,83 ¹³⁾	-
Cyclopentan-1,3-dion	4,50 ¹⁷⁾	-
<u>11</u>	4,31	226 (Enol)
Tetronsäure	3,76 ³⁴⁾	223 ³⁶⁾
<u>30</u>	3,93	271
α -Acetyl-tetronsäure	1,8 ³⁵⁾	265 ³⁷⁾
<u>12</u>	3,85	253
α -Carbäthoxy-tetronsäure	1,8 ^{1, 35)}	-
<u>15</u>	3,70	255

Die Einführung elektronegativer Reste (wie -COR, -COOR, -Ph) in die 3-Position von 11 erhöht die Acidität nur um den Faktor 2 - 4. Dieser Effekt ist wesentlich geringer als bei entsprechenden Tetronsäuren.

Die große Enolisierungstendenz, die Hydrolysebeständigkeit und die pKs-Werte legen die Vermutung nahe, daß die SO₂O-Gruppe nicht nur induktiv die Ladungsverteilung im Ring beeinflußt, sondern daß eine Wechselwirkung im Sinne einer Donor-Acceptor-Konjugation besteht. Dem entspricht, daß die Lage der SO₂-Banden im IR-Spektrum gegenüber "normalen" Sulfonsäureestern nicht

verschoben ist. Eine echte Mesomeriebeteiligung der SO_2O -Gruppe ist wegen fehlender Planarität des Moleküls (Dreiding-Modell) nicht möglich.

2. 1,2-Thiazolidin-4-on-1,1-dioxide

a) Darstellung und Struktur

Da Amide der Sulfonsäuren im Gegensatz zu den Estern keiner alkalischen Spaltung unterliegen, sollte die Dieckmann-Kondensation geeigneter Sulfonsäureamide zu den Tetramsäure-analogen 1,2-Thiazolidin-4-on-1,1-dioxiden besonders glatt verlaufen.

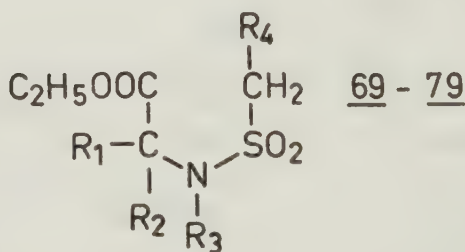
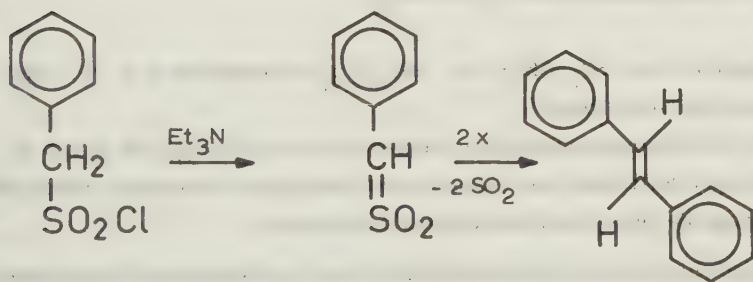


Tabelle 5

Verbindung	R_1	R_2	R_3	R_4	λ_{max} [nm]
<u>69</u>	H	H	H	Ph	257
<u>70</u>	CH_3	CH_3	H	Ph	258
<u>71</u>	H	H	CH_3	H	227
<u>72</u>	CH_3	H	CH_3	H	225
<u>73</u>	CH_3	CH_3	CH_3	H	227
<u>74</u>	H	H	CH_3	COOEt	228
<u>75</u>	CH_3	H	CH_3	COOEt	226
<u>76</u>	CH_3	CH_3	CH_3	COOEt	227
<u>77</u>	H	H	CH_3	Ph	260
<u>78</u>	CH_3	H	CH_3	Ph	258
<u>79</u>	CH_3	CH_3	CH_3	Ph	258

Die offenkettigen Sulfonamide 69 - 79 haben wir aus den entsprechenden Aminosäureestern und Sulfonylchloriden unter Zugabe von Triäthylamin hergestellt. Da die Aminosäureester zuvor aus ihren Hydrochloriden frisch hergestellt werden müssen, haben wir versucht, diesen Schritt mit in die Reaktion einzubeziehen und Aminosäureester-Hydrochloride sofort mit den Sulfonsäurechloriden unter Zusatz von zwei Mol Triäthylamin zur Reaktion zu bringen. Dies gelingt jedoch nicht. Im Falle des Phenylmethansulfonylchlorids entsteht hierbei quantitativ trans-Stilben. Dieses Verhalten des Sulfochlorids ist bekannt; man hat nachgewiesen, daß hierbei intermediär Phenylsulfen auftritt ^{38, 39}. Wenn bei der Umsetzung freier Aminosäureester, Phenylmethansulfochlorid und einem Äquivalent Triäthylamin kein Stilben gefunden wird, so schließt dies nicht aus, daß auch hier Phenylsulfen Zwischenprodukt ist.



Die Rohausbeuten an den neuen Sulfonamid-estern liegen bei 50 - 80 % d. Th.; sie fallen zunächst alle als viscose, nicht unzersetzt destillierbare Öle an. Nur die Methansulfonyl- und Phenylmethan-sulfonyl-Derivate (69 - 73, 77 - 79) kristallisieren bei längerem Stehen.

Die IR-Spektren zeigen gegenüber denen der Sulfonsäureestern 1 - 9 Verschiebungen beider SO_2 -Banden um ca. $40 - 50 \text{ cm}^{-1}$ nach tieferen Frequenzen. Durch den geringeren induktiven Effekt der Sulfonamid-Gruppe im Vergleich mit der Sulfonester-Gruppierung sind in den NMR-Spektren (vergl. Abb. 28)

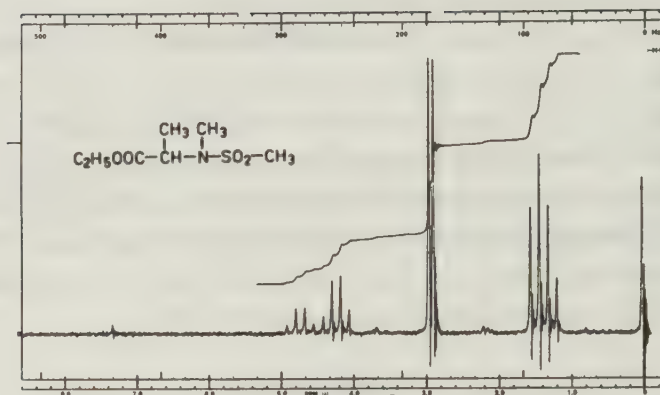


Abb. 28: NMR-Spektrum von 72 in CDCl_3

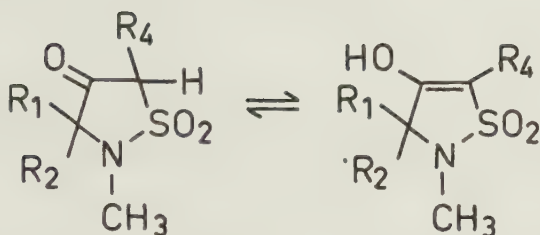
die Signale für die $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-$ bzw. $-\text{SO}_2-\text{CH}_3$ -Protonen um 0,2 - 0,3 ppm nach höherem Feld verschoben.

Als zur Cyclisierung ungeeignet erweisen sich die Amide 69 und 70 mit $\text{R}_3 = \text{H}$. Hier bewirkt der Zusatz von Basen nur die Bildung des Anions am Stickstoff, dessen Ladung die Dieckmann-Kondensation verhindert.

Eine allgemein störende Nebenreaktion bei der Cyclisierung ist die leichte Hydrolysierbarkeit der Sulfonamid-ester durch Spuren von Wasser unter Bildung der freien Carbonsäuren, deren schichtchromatische Abtrennung von den Sultonen nicht in allen Fällen gelingt.

Die daher zum Teil nur in niedrigen Ausbeuten erhaltenen Sultame sind in Tab. 6 zusammengefaßt.

Die Sultame 80 - 84 ähneln den Sultonen 11 - 15 bezüglich des Keto-Enol-Gleichgewichtes; jedoch treten offenbar die Keton-Tautomeren mehr in den Vordergrund.



80 - 84

Tabelle 6

Verbindung	R ₁	R ₂	R ₄	λ max[nm]	pKs ⁺	Ausbeute (% d. Th.)
<u>80</u>	CH ₃	CH ₃	H	225	4,65	60
<u>81</u>	CH ₃	CH ₃	COOEt	255	4,44	55
<u>82</u>	H	H	Ph	257		10
<u>83</u>	CH ₃	H	Ph	259		10
<u>84</u>	CH ₃	CH ₃	Ph	253	4,20	70

So erweist sich die Carbäthoxyverbindung 81 erwartungsgemäß (wie 12) lt. NMR-Spektrum in Chloroform als völlig enolisiert. Anders als beim Sulton 12 deutet jedoch eine IR-Bande mittlerer Intensität bei 1730 cm⁻¹ darauf hin, daß im kristallinen Zustand zumindest ein Anteil an β-Ketoester vorhanden ist (Abb. 29).

In den IR-Spektren sind die SO₂-Banden der Sultame gegenüber denen der Sultone allgemein um 30 - 45 cm⁻¹ nach tieferer Wellenzahl verschoben. Die Ketocarbonyl-bande erscheint unverändert um 1750 cm⁻¹.

⁺) extrapoliert aus Wasser/Äthanol-Gemischen

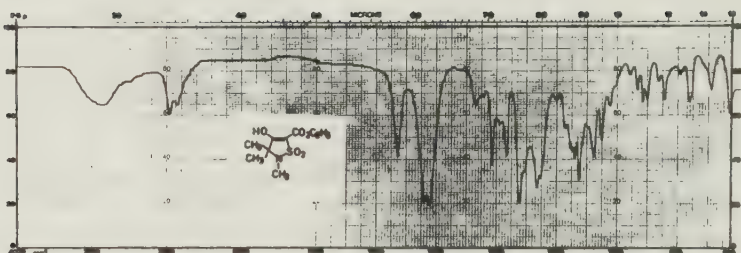


Abb. 29: IR-Spektrum von 81 in KBr

Die pKs-Werte von 80, 81 und 84 zeigen die gleiche Tendenz wie die der Sultone (11, 12, 15); sie sind jedoch generell in etwa um 0,5 größer als bei den Sultonen.

b) Umsetzungen

Auf Grund der verwandten chemischen Struktur sind ähnliche Reaktionen wie bei den Sultonen zu erwarten. Dies wurde an einigen Beispielen getestet.

Die Carbäthoxy-Verbindung 81 läßt sich durch Behandlung mit Basen und anschließendes Ansäuern verseifen und zu 80 decarboxylieren.

80 wie auch 81 setzen sich mit Benzaldehyd in Gegenwart von Eisessig/Natriumacetat zur Benzalverbindung 85 um.

Mit DMFA bildet 80 die Aminomethylen-Verbindung 86. Die Beteiligung einer dipolaren Grenzform wird wieder durch Aufspaltung (12 Hz) der Signale für die N-Methyl-Protonen im NMR-Spektrum deutlich (Abb. 30).

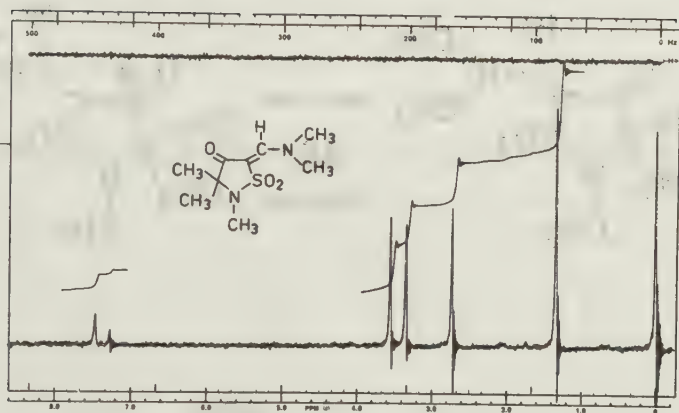
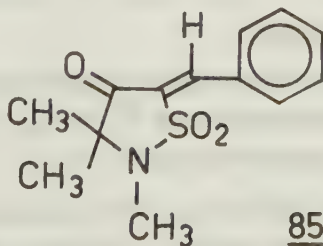


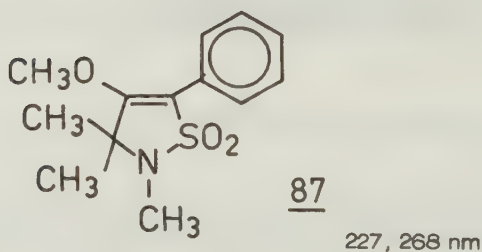
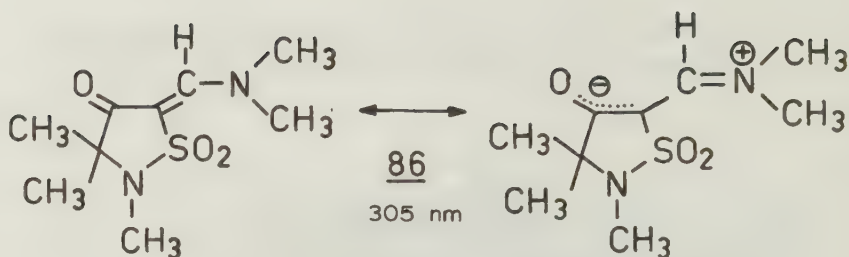
Abb. 30: NMR-Spektrum von 86 in CDCl_3

Die 5-Phenyl-Verbindung 84 wird durch Diazomethan quantitativ zur 4-Methoxy-Verbindung 87 alkyliert. Weder 84 noch 87 konnten mit primären oder sekundären aliphatischen Aminen zu Enaminen umgesetzt werden.

Eine unterschiedliche Reaktivität der beiden Verbindungsklassen (1,2-Oxathiolan-4-on-2,2-dioxide und 1,2-Thiazolidin-4-on-1,1-dioxide) ist auf Grund dieser Versuche nicht festzustellen.



323 nm



3. 1,3-Oxathiolan-5-on-3,3-dioxide

a) Darstellung und Struktur

Zur Darstellung dieser Verbindungsklasse bietet sich die Oxidation der bereits bekannten Benzylidenverbindung XXIII ⁴⁰⁾, die aus α -Mercaptozimtsäure und Formaldehyd leicht zugänglich ist, an.

Bei der Umsetzung von XXIII mit m-Chlorperbenzoesäure entstehen zwei Produkte: das erwartete 1,3-Oxathiolan-5-on-3,3-dioxid 88 und als Folgeprodukt das α -Disulfon 89.

Im NMR-Spektrum von 88 (Abb. 31) erscheint das Signal der Methylenprotonen als Singulett bei sehr tiefem Feld (δ 5,6); ein Austausch gegen D_2O oder NaOD ist jedoch nicht festzustellen.

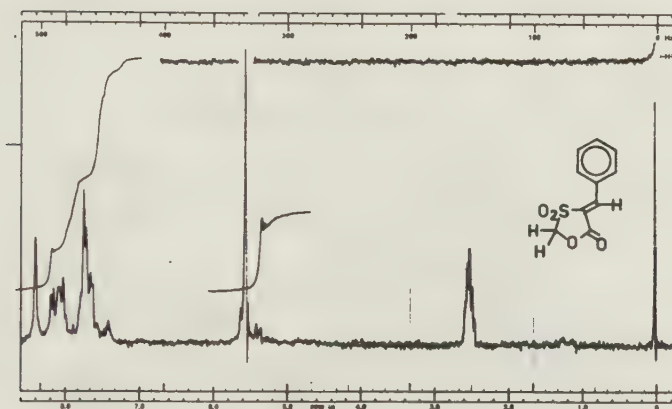
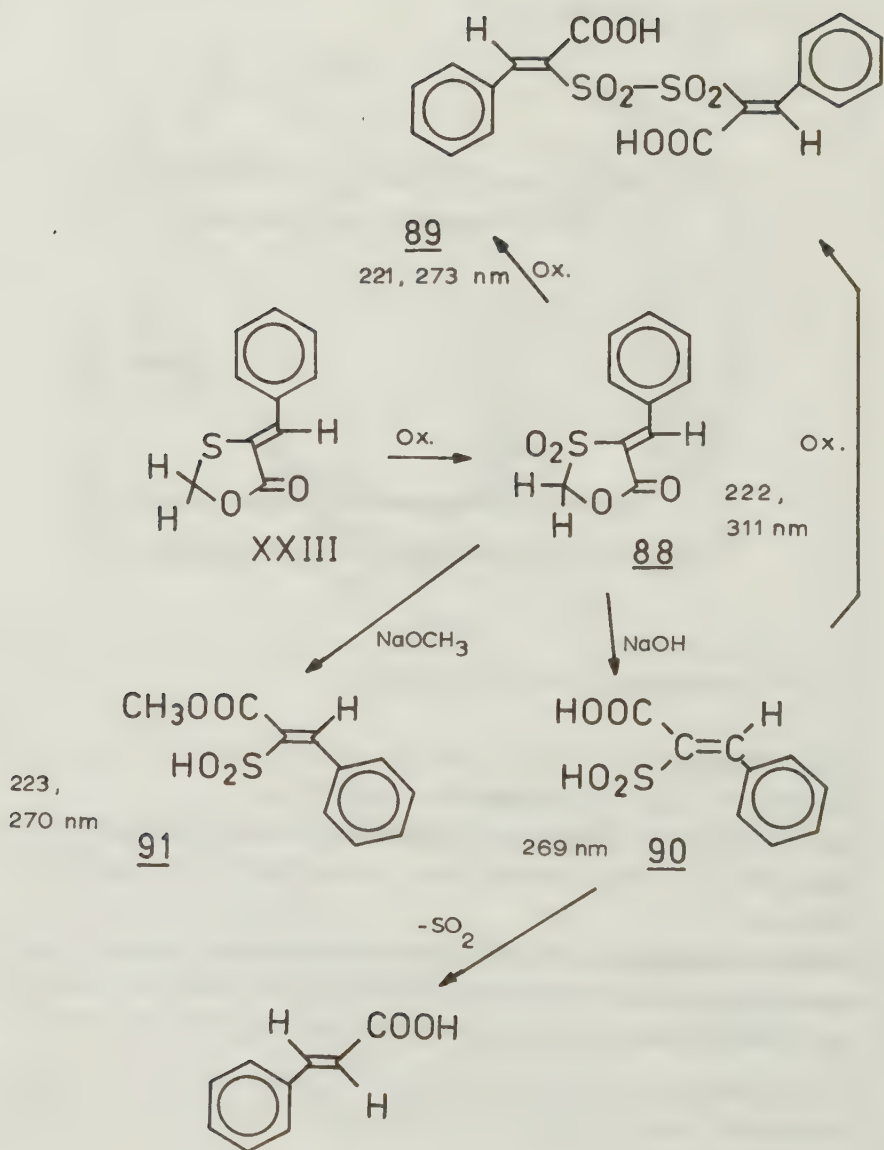


Abb. 31: NMR-Spektrum von 88 in $DMSO-d_6$

Die Sulfongruppe zeigt sich im IR-Spektrum als zwei starke Banden bei 1330 cm^{-1} und 1130 cm^{-1} . Die Lacton-Bande liegt bei 1770 cm^{-1} .

Zur Festlegung der Struktur von 89 haben wir zunächst festgestellt, daß sich 88 mit m-Chlorperbezoessäure zu 89 oxidieren läßt. 89 löst sich langsam in Bicarbonatlösung auf.

Das NMR-Spektrum der Verbindung weist Signale für Protonen im Phenyl/Vinyl-Bereich (δ 7,2 - 8,2) und eines bei δ 13,3 im Intensitätsverhältnis 6 : 1 auf; eine Methylengruppe ist nicht mehr vorhanden.



Im IR-Spektrum der Verbindung (Abb. 32) ist eine charakteristische SO_2 -Schwingung bei 1300 cm^{-1} zu sehen. Eine starke OH-Bande (um 2800 cm^{-1}) und eine C=O-Bande (1680 cm^{-1}) lassen sich einer Carbonsäure zuordnen.

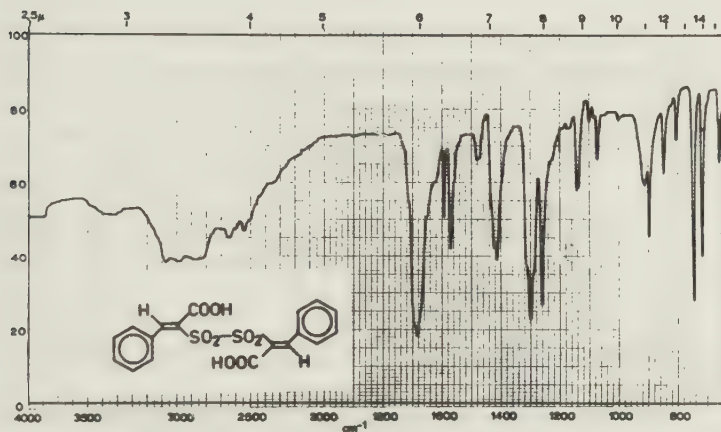


Abb. 32: IR-Spektrum von 89 in KBr

Da das Massenspektrum einen Molekülpeak von $M^+ = 422$ zeigt, ist 89 in Übereinstimmung mit der CHS-Analyse als α -Disulfon zu formulieren.

88 und 89 entstehen nebeneinander; die Ausbeute an 88 kann durch Arbeiten bei niedriger Temperatur (-15°C) und langsames Zutropfen einer berechneten Menge an Persäure auf 35 % erhöht werden.

b) Umsetzungen

88 reagiert weder mit DMFA noch mit Benzaldehyd an der Methylengruppe. Bei der Einwirkung von wäßriger Natronlauge wird der Lactonring geöffnet. Das hierbei zunächst entstehende Hydroxymethylsulfon ist jedoch nicht zu isolieren; es spaltet unter den Reaktionsbedingungen sofort Formaldehyd ab und man isoliert

nach Ansäuern die Sulfinsäure 90. In analoger Reaktion erhält man aus 88 mit Natriummethylat den Monoester 91.

In den IR-Spektren der neuen Verbindungen (vergl. Abb. 33) ist die Sulfinsäure-S-O-Bande bei 1060 cm^{-1} bzw. 1070 cm^{-1} zu finden.

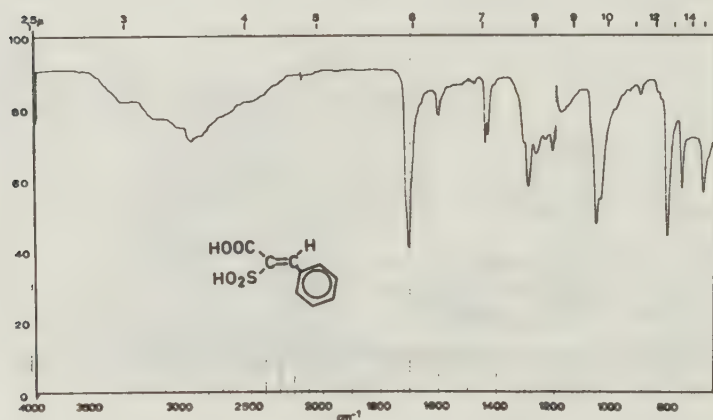


Abb. 33: IR-Spektrum von 90 in KBr

In den NMR-Spektren von 90 und 91 erscheint das SO_2H -Proton als austauschbares Signal bei δ 7,6 (90) bzw. δ 8,2 (91) (vergl. Abb. 34).

Die Sulfinsäure 90 kann mit m-Chlorperbenzoesäure ebenfalls zum Disulfon 89 oxidiert werden. Ob 90 auch als Zwischenprodukt bei der Oxidation von 88 zu 89 auftritt, ist damit jedoch nicht erwiesen.

Erhitzt man 90 auf 140°C , so entweicht SO_2 ; beim Abkühlen kristallisiert trans-Zimtsäure aus. Da bei dieser Reaktion eine Konfigurationsänderung unwahrscheinlich ist, ergibt sich die Richtigkeit der in den Formeln angegebenen Konfiguration der neuen Verbindung. Die Z-Konfiguration für XXIII folgt aus ihrer

Darstellungsweise aus α -Mercaptozimtsäure, bei der der Phenylrest ebenfalls cis-ständig zur SH-Gruppe angeordnet ist. Die Oxidation erfolgt also, wie erwartet, unter Erhalt der Konfiguration.

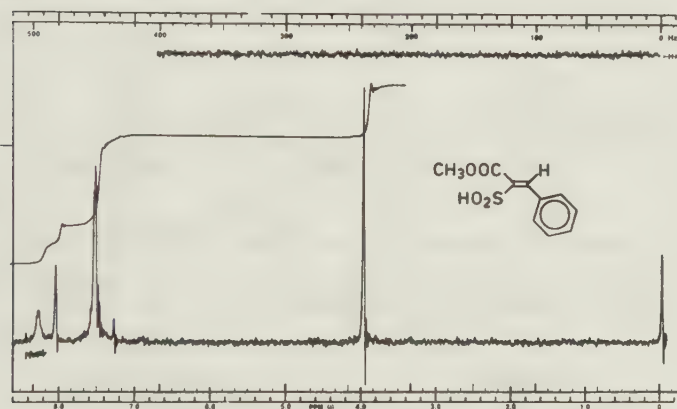


Abb. 34: NMR-Spektrum von 91 in CDCl_3

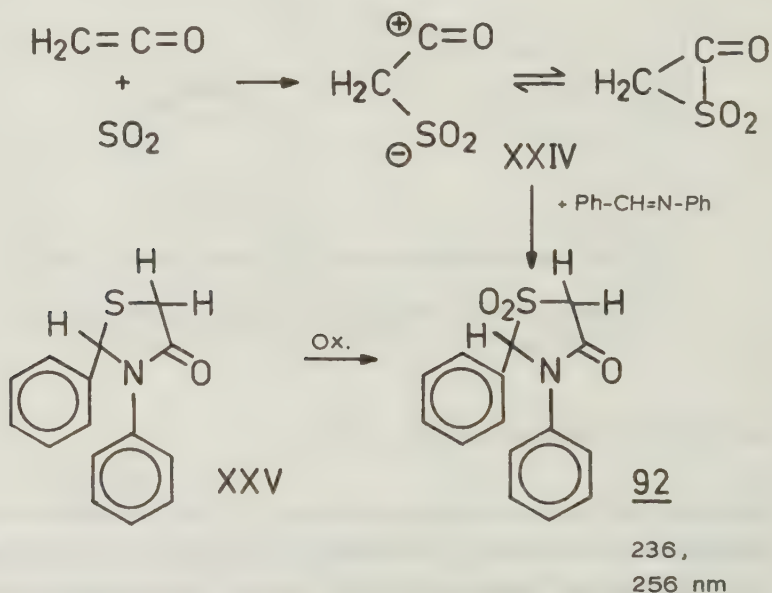
Vergleicht man nun das Aufspaltungsmuster der Phenylprotonen im NMR-Spektrum von 88 mit denen des Benzyliden-Sultons 52 und -Sultams 85, so zeigt sich, daß die Aufspaltung fast völlig gleich erfolgt. Daraus kann gefolgert werden, daß auch 52 und 85 Z-Konfiguration besitzen dürften. Dies ist auch vom Stereo-modell her gut verständlich: Eine annähernd coplanare C=O-Gruppe behindert eine zu ihr cis-ständige Phenylgruppe stärker als eine SO_2 -Gruppe, deren Sauerstoffatome nicht in einer Ebene mit der C=C-Doppelbindung liegen.

4. 1,3-Thiazolidin-4-on-1,1-dioxide

a) Darstellung und Struktur

Verbindungen dieses Typs wurden erstmalig von A. de Souza Gomes und M. M.

Joullié ⁴¹⁾ 1969 auf zwei Wegen synthetisiert: Benzylidenanilin und Keton setzen sich in flüssigem Schwefeldioxid bei -70°C zu 92 um. Die Autoren vermuten die Bildung des 1,3-Dipoles XXIV, der im Sinne einer 3 + 2 Zycloaddition mit der Schiffschen Base reagiert. Zum anderen konnte das bereits bekannte 1,3-Thiazolidin-4-on XXV ^{42, 43)} zu 92 oxydiert werden. Gomes u. Joullié verwandten hierzu Kaliumpermanganat in Dioxan. Sie beschäftigten sich jedoch nicht weiter mit der Verbindung 92.



Wir konnten die zweite Darstellungsweise durch Anwendung von *m*-Chlorperbenzoesäure als Oxidationsmittel vereinfachen. Insbesondere entfällt dabei die Abtrennung des Braunsteins. Überschüssige *m*-Chlorperbenzoesäure und gebildete *m*-Chlorbenzoesäure können mit Bicarbonat ausgeschüttelt werden, in dem 92 nicht löslich ist.

Die Methylenprotonen treten im NMR-Spektrum (Abb. 35) als Singulett bei δ 4,0 auf; mit D_2O oder NaOD findet kein Austausch statt.



Abb. 35: NMR-Spektrum von 92 in CDCl_3

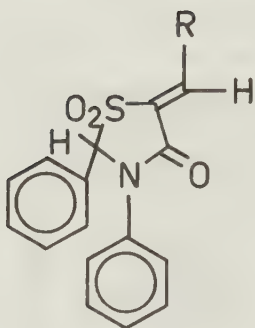
Im IR-Spektrum tritt die SO_2 -Gruppe wieder als zwei Banden bei 1330 cm^{-1} und 1135 cm^{-1} auf, die Carbonylbande erscheint in dem für Fünfring-Lactame üblichen Bereich bei 1700 cm^{-1} .

b) Umsetzungen

92 reagiert nicht mit Diazomethan.

Mit DMFA setzt sich die Verbindung zu 93 um. Benzaldehyd und p-Nitrobenzaldehyd bilden die Benylidenverbindungen 94 und 95.

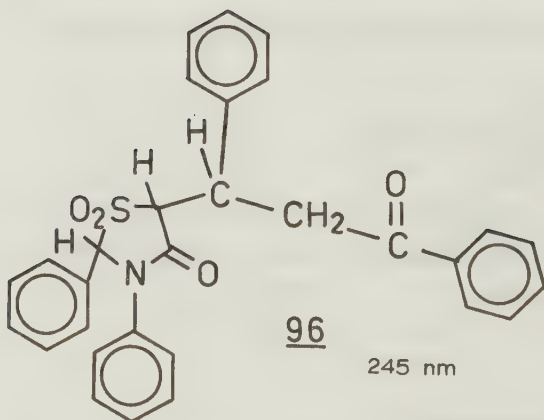
Während viele Versuche, die Verbindung 11 nach Michael an vinyloge Carbonylverbindungen zu addieren, fehlschlagen, läßt sich 92 mit Benzalacetophenon zum Michaeladdukt 96 umsetzen, wie die Analyse zeigt.



93 R = $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 226, 294 nm

94 R = $-\text{C}_6\text{H}_5$ 231, 312 nm

95 R = $-\text{p-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$
232, 307 nm



96 245 nm

5. Zusammenfassung

1. Es wird über die Herstellung einiger β -Ketopropansultone und -sultame (II) berichtet. Verbindungen dieses Typs sind u. W. bisher nicht beschrieben worden. Hinsichtlich der Enolisierungstendenz, ihrer Acidität und der Reaktionen ähneln die neuen Substanzen II den Tetron- und Tetramsäuren I. Folgende Reaktionen wurden, hauptsächlich an den β -Ketosultonen, untersucht: Alkylierung, Allylierung und Claisen-Umlagerung, Bromierung, Nitrosierung, Acylierung und Fries-Umlagerung, Umsetzung mit Formylverbindungen, Kondensation mit Carbonylverbindungen, Mannich-Reaktionen, sowie Umsetzungen mit Aminen, Diazoniumsalzen und organischen Phosphorverbindungen.

Auffallend ist die völlige Alkalistabilität der β -Ketosultone wie auch ihrer Enoläther.

Eine Stabilisierung des Ringes durch die SO_2 -Gruppe im Sinne einer Donor-Acceptor-Beziehung wird diskutiert.

2. Es wird über Herstellung und Verhalten einiger Derivate des 1,3-Oxathiolan-5-on-3,3-dioxids und des 1,3-Thiazolidin-4-on-1,1-dioxids (III) berichtet, die hinsichtlich des Heterocyclus den β -Ketopropansultonen und -sultamen isomer sind. Der erstgenannte Verbindungstyp ist u. W. bisher nicht beschrieben worden. Die Umsetzungsmöglichkeiten wurden bisher nur orientierend an wenigen Reaktionen geprüft. Es zeigen sich dabei große Unterschiede zu Verbindungen des Typs II.
3. Einige der Sultone zeigen pharmakologisch interessante Wirkungen. Die nähere Prüfung ist noch im Gange.

EXPERIMENTELLER THEIL

Physikalische Meßgeräte

Kernresonanzspektrometer A-60A und T-60, Hersteller Varian.

IR-Spektrophotometer INFRACORD 257 und 247, Hersteller Perkin-Elmer.

Ultraviolet-Visible-Spektrophotometer 137 UV, Hersteller Perkin-Elmer.

Schmelzpunktsbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli, Hersteller W. Büchi.

Massenspektrometer CH 7, Hersteller Varian.

C,H,N-Analyser, Modell 185, Hewlett und Packard.

Titrigraph Type SBR 2 c, Titrator Type TTT 1 c, Auto-Bürette Type ABU 1 b, Hersteller K. Hillekus, Krefeld.

Ein Teil der Elementaranalysen wurde im mikroanalytischen Labor von Fr. Ilse Beetz, Kronach, ausgeführt.

Spektraldaten

UV-Spektren: Soweit nicht anders angegeben, wurde in methanol. Lösung gemessen; angegeben sind die Extinktionsmaximas (λ max.).

IR-Spektren: Soweit nicht anders angegeben, wurden Flüssigkeiten unverdünnt (Quetschküvette), Festsubstanzen als KBr-Preßlinge gemessen.

NMR-Spektren: Alle Werte, in δ angegeben, beziehen sich auf Tetramethylsilan als innerem Standart.

Dickschichtchromatographie

Wenn im folgenden angegeben, wurden die Substanzen über Kieselgelfertigplatten, Fa. Merck, gereinigt oder getrennt. Laufmittel: Benzol/Methanol/Eisessig 45 : 8 : 4. Eluationsmittel Methylenchlorid.

1. Herstellung der Sulfonsäureester 1 - 9

Zu einer Lösung von 0,1 Mol des entsprechenden α -Hydroxyesters und 15 g Triäthylamin (0,15 Mol) in 200 ml Äther wird unter Rühren bei der jeweils angegebenen Temperatur eine Lösung von 0,1 Mol des Sulfonsäurechlorids in 200 ml ⁺⁾ Äther getropft, wobei Triäthylammoniumchlorid ausfällt. Die Suspension wird noch die angeg. Zeit bei 20° C gerührt, dann der Niederschlag abfiltriert und mit Äther ausgewaschen. Die äther. Lösung wird einmal mit 300 ml 1N-Salzsäure, dann einmal mit 300 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Die Abdampfrückstände sind viscose, farblose Öle, die bei längerem Aufbewahren bei 0° C teilweise wachsartig erstarren und sich bei 0,02 Torr nicht unzersetzt destillieren lassen. Wie die Analysen zeigen, handelt es sich jedoch um weitgehend reine Verbindungen.

2. Methansulfonyl-essigsäureäthylester (1)

Aus 10,4 g Glycolsäureäthylester und 11,4 g Methansulfonsäurechlorid bei 20° C. 2 h rühren. Ausbeute 65 % d. Th.

$C_5H_{10}O_5S$ (182,19)

Ber.	C 32,96 %	H 5,53 %	S 17,60 %
------	-----------	----------	-----------

Gef.	C 32,63 %	H 5,47 %	S 17,95 %
------	-----------	----------	-----------

UV: 238 nm

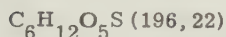
IR: 1765(C=O); 1365, 1185 (S=O) cm^{-1}

NMR ($CHCl_3$ -d): 1,3(t, 3H); 3,2(s, 3H); 4,3(q, 2H); 4,8(s, 2H)

⁺⁾ Im Falle von Phenylmethansulfonsäurechlorid eine gesättigte Lösung (ca. 500 ml Äther).

3. 2-Methansulfonoxo-propionsäureäthylester (2)

Aus 11,8 g Milchsäureäthylester und 11,4 g Methansulfonsäurechlorid bei 20° C.
2 h rühren. Ausbeute 65 % d. Th.



Ber.	C 36,73 %	H 6,16 %	S 16,34 %
Gef.	C 36,85 %	H 6,11 %	S 16,22 %

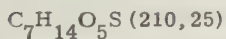
UV: 230 nm

IR: 1755 (C=O); 1370, 1185 (S=O) cm^{-1}

NMR (CHCl_3 -d): 1,2 (t, 3H); 1,5 (d, 3H); 3,1 (s, 3H); 4,2 (q, 2H); 5,1 (q, 1H)

4. 2-Methansulfonoxo-2-methyl-propionsäureäthylester (3)

Aus 13,2 g 2-Methyl-milchsäureäthylester und 11,4 g Methansulfonsäurechlorid
bei 20° C. 2 h rühren. Ausbeute 70 % d. Th.



Ber.	C 39,99 %	H 6,67 %	S 15,25 %
Gef.	C 40,04 %	H 6,54 %	S 14,76 %

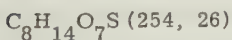
UV: 228 nm

IR: 1740 (C=O); 1355, 1185 (S=O) cm^{-1}

NMR (CHCl_3 -d): 1,4 (t, 3H); 1,8 (s, 6H); 3,1 (s, 3H); 4,2 (q, 2H)

5. (Carbäthoxy-methansulfonoxo)-essigsäureäthylester (4)

Aus 10,4 g Glycolsäureäthylester und 18,6 g Chlorsulfonylessigsäureäthylester
bei - 50° C. 4 h rühren. Ausbeute 60 % d. Th.



Ber.	C 37,79 %	H 5,55 %	S 12,61 %
Gef.	C 37,82 %	H 5,65 %	S 12,36 %

UV: 227 nm
 IR: 1750 (C=O); 1380, 1185 (S=O) cm^{-1}
 NMR (CHCl_3 -d): 1,4 (t, 6H); 4,4 (m, 6H); 4,9 (s, 2H)

6. 2-(Carbäthoxy-methansulfonyl)-propionsäureäthylester (5)

Aus 11,8 g Milchsäureäthylester und 18,6 g Chlorsulfonylessigsäureäthylester bei -50°C . 4 h rühren. Ausbeute 60 % d. Th.

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_7\text{S}$ (268, 28)

Ber. C 40,29 % H 6,01 % S 11,95 %

Gef. C 40,55 % H 6,03 % S 11,16 %

UV: 230 nm
 IR: 1750 (C=O); 1380, 1185 (S=O) cm^{-1}
 NMR (CHCl_3 -d): 1,5 (m, 9H); 4,4 (m, 6H); 5,3 (q, 1H)

7. 2-(Carbäthoxy-methansulfonyl)-2-methyl-propionsäureäthylester (6)

Aus 13,2 g 2-Methyl-milchsäureäthylester und 18,6 g Chlorsulfonylessigsäureäthylester bei -50°C . 4 h rühren. Ausbeute 60 % d. Th.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{S}$ (282, 31)

Ber. C 42,55 % H 6,43 % S 11,36 %

Gef. C 42,73 % H 6,96 % S 10,30 %

UV: 229 nm
 IR: 1745 (C=O); 13,70, 1185 (S=O) cm^{-1}
 NMR (CHCl_3 -d): 1,3 (t, 6H); 1,8 (s, 6H); 4,3 (m, 6H)

8. Phenylmethansulfonyl-essigsäureäthylester (7)

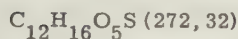
Aus 10,4 g Glycolsäureäthylester und 19,0 g Phenylmethansulfonsäurechlorid bei 20°C . 12 h rühren. Ausbeute 69 % d. Th.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{S}$ (258, 29)

Ber.	C 51,15 %	H 5,46 %	S 12,41 %
Gef.	C 51,30 %	H 5,46 %	S 12,37 %
UV:	227, 258 nm		
IR:	1760 (C=O); 1375, 1175 (S=O) cm^{-1}		
NMR (CHCl_3 -d):	1, 3 (t, 3H); 4, 5 (m, 6H); 7, 5 (s, 5H)		

9. 2-Phenylmethansulfony-propionsäureäthylester (8)

Aus 11,8 g Milchsäureäthylester und 19,0 g Phenylmethansulfonsäurechlorid bei 20° C. 12 h rühren. Ausbeute 65 % d. Th.



Ber.	C 52,93 %	H 5,92 %	S 11,77 %
Gef.	C 53,00 %	H 5,91 %	S 11,58 %
UV:	228, 258 nm		
IR:	1755 (C=O); 1365, 1175 (S=O) cm^{-1}		
NMR (CHCl_3 -d):	1, 4 (m, 6H); 4, 2 (q, 2H); 4, 5 (s, 2H); 4, 9 (q, 1H); 7, 4 (s, 5H)		

10. 2-Methyl-2-phenylmethansulfony-propionsäureäthylester (9)

Aus 13,2 g 2-Methyl-milchsäureäthylester und 19,0 g Phenylmethansulfonsäurechlorid bei 20° C. 12 h rühren. Ausbeute 75 % d. Th.



Ber.	C 54,53 %	H 6,34 %	S 11,20 %
Gef.	C 54,67 %	H 6,29 %	S 11,26 %
UV:	230, 257 nm		
IR:	1740 (C=O); 1355, 1180 (S=O) cm^{-1}		
NMR (CHCl_3 -d):	1, 4 (t, 3H); 1, 6 (s, 6H); 4, 3 (m, 4H); 7, 4 (s, 5H)		

11. Herstellung der 1,2-Oxathiolan-4-on-2,2-dioxide 10 - 15

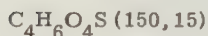
In einer Lösung von 0,02 Mol Natriumäthylat in 50 ml Äthanol werden 0,02 Mol der entsprechenden Verbindung 1 bis 9 kalt gelöst und 1 h unter Rühren und Rück-

fluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das abgeschiedene Natrium-sulfonat abfiltriert und das Filtrat mit 5 g stark saurem Ionenaustauscher ca. 15 min. gerührt. Nach Abfiltrieren des Austauschers wird die Lösung unter vermindertem Druck (Rotavapor) eingedampft, der ölige Rückstand in 30 ml 1N-Natronlauge aufgenommen und mit 30 ml Äther geschüttelt (Ätherphase verwenden). Die alkalische Lösung wird mit 15 ml 3N-Salzsäure versetzt und zweimal mit 30 ml Chloroform ausgeschüttelt. Man trocknet die Chloroformlösung über Natriumsulfat, entfernt das Lösungsmittel am Rotavapor bei Raumtemperatur und trocknet das abgeschiedene Sulton im Vakuum-Exikator.

Zur Herstellung der Natriumsalze der Verbindungen 10 - 15 werden die Sultone mit der äquimolaren Menge Natriumäthylat in Äthanol versetzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels am Rotavapor nimmt man in wenig Äthanol auf und fällt die Salze durch Zugabe von Äther.

12. 5-Methyl-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (10)

Aus 3,93 g 2. Farblose Kristalle (aus Äther/ - 50° C) vom Fp. 63°. Rote FeCl₃-Reaktion. Ausbeute unter 10 % d. Th.



Ber.	C 32,00 %	H 4,03 %	S 21,35 %
Gef.	C 32,27 %	H 4,10 %	S 20,97 %

UV: 230, 295 nm

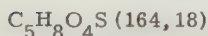
IR: 1740 (C=O); 1360, 1145 (S=O) cm⁻¹

NMR (CHCl₃-d): 1,7 (d, 3H); 4,0 (s, 2H, D₂O); 5,1 (q, 1H)

pKs: 4,29

13. 5,5-Dimethyl-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (11)

Aus 4,2 g 3. Farblose Kristalle (aus Äther/ - 50° C) vom Fp. 59°. Rote FeCl₃-Reaktion. Ausbeute 37 % d. Th.



Ber.	C 36,58 %	H 4,91 %	S 19,53 %
Gef.	C 36,82 %	H 4,94 %	S 18,98 %
UV:	226, 285, 295 nm		
IR:	1765 (C=O); 1360, 1145 (S=O) cm^{-1}		
NMR (CHCl_3 -d):	1,7 (s, 6H); 4,1 (s, 2H, D_2O)		
Massenspektrum vergl.	Schema 1		
pKs:	4,31		

14. 3-Carbäthoxy-5,5-dimethyl-4-hydroxy-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (12)

Aus 5,65 g 6. Farblose Kristalle (aus Chloroform/Äther) vom Fp. 84° .

Rote FeCl_3 -Reaktion. Ausbeute 45 % d. Th.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S}$ (236,24)

Ber.	C 40,67 %	H 5,12 %	S 13,57 %
Gef.	C 40,36 %	H 5,18 %	S 14,10 %
UV:	253 nm		
IR:	3200 (OH); 1680 (C=O); 1630 (C=C); 1350, 1145 (S=O) cm^{-1}		
NMR (CHCl_3 -d):	1,4 (t, 3H); 1,7 (s, 6H); 4,5 (q, 2H); 9,4 (s, 1H, D_2O)		
pKs:	3,85		

15. 3-Phenyl-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (13)

Aus 4,73 g 7. Farblose Kristalle (aus Chloroform) vom Fp. 114° .

Rote FeCl_3 -Reaktion. Ausbeute 12 % d. Th.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4\text{S}$ (212,22)

Ber.	C 50,09 %	H 3,80 %	S 15,11 %
Gef.	C 49,73 %	H 3,86 %	S 15,38 %
UV:	255 nm		
IR:	3250 (OH); 1690 (C=C); 1370, 1150 (S=O) cm^{-1}		
NMR ($\text{DMSO}-d_6$):	4,8 (d, 2H); 5,2 (s, 1H, D_2O); 7,5 (m, 5H)		
pKs:	3,94		

16. 5-Methyl-3-phenyl-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (14)

Aus 5,45 g 8. Farblose Kristalle (aus Chloroform) vom Fp. 126°.

Rote FeCl₃-Reaktion. Ausbeute 35 % d. Th.



Ber. C 53,09 % H 4,77 % S 14,17 %

Gef. C 53,20 % H 4,60 % S 14,18 %

UV: 254 nm

IR: 3210 (OH); 1740 (C=O); 1675 (C=C); 1380, 1160 (S=O) cm⁻¹

NMR (DMSO-d₆): 1,7 (d, 3H); 5,5 (q, 1H); 7,6 (m, 5H); 9,5 (s, 1H, D₂O).

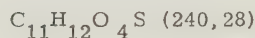
(CHCl₃-d): 1,7 (m, 3H); 5,3 (m, 2H, nach D₂O m, 1H); 7,7 (m, 5H)

pKs: 3,97

17. 5,5-Dimethyl-3-phenyl-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (15)

Aus 5,73 g 9. Farblose Kristalle (aus Chloroform) vom Fp. 86°.

Rote FeCl₃-Reaktion. Ausbeute 52 % d. Th.



Ber. C 54,99 % H 5,03 % S 13,34 %

Gef. C 55,18 % H 5,23 % S 12,94 %

UV: 255 nm

IR: 1765 (C=O); 1365, 1130 (S=O) cm⁻¹

NMR (DMSO-d₆): 1,8 (s, 6H); 7,6 (m, 5H); 8,6 (s, 1H, D₂O)

(CHCl₃-d): 1,8 (d, 6H); 5,1 (s, 1H, D₂O); 7,5 (m, 5H)

pKs: 3,70

18. 5,5-Dimethyl-4-methoxy-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (16)

11 wird in eine ätherische Lösung von überschüssigem Diazomethan eingetragen. Aus dem Verdampfungsrückstand erhält man farblose Kristalle, die bei 58° schmelzen (aus Äther/ - 50° C). Ausbeute quantitativ.



Ber.	C 40,44 %	H 6,06 %	S 17,99 %
Gef.	C 40,66 %	H 6,16 %	S 17,51 %
UV:	218 nm (ϵ = 4000)		
IR:	1635 (C=C); 1330, 1130 (S=O) cm^{-1}		
NMR (CHCl_3 -d):	1,6 (s, 6H); 3,9 (s, 3H); 5,7 (s, 1H)		

19. 4-Allyloxy-5,5-dimethyl-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (17)

1,86 g des Natriumsalzes von 11 (0,01 Mol) und 1,23 g 3-Brompropen (0,01 Mol) werden in 10 ml Dimethylformamid 1 h auf 60° C erwärmt. Die Lösung versetzt man mit 150 ml Wasser und extrahiert zweimal mit je 50 ml Äther. Die äther. Lösung wird je einmal mit 1N-Natronlauge und Wasser geschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Beim Einengen fallen farblose Kristalle vom Fp. 59° C (aus Cyclohexan). Ausbeute 75 % d. Th.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$ (204, 24)

Ber.	C 47,05 %	H 5,92 %	S 15,70 %
Gef.	C 47,35 %	H 5,84 %	S 15,64 %
UV:	223 nm		
IR:	1675 (C=C); 1335, 1145 (S=O) cm^{-1}		
NMR (CHCl_3 -d):	1,6 (s, 6H); 4,5 (d, 2H); 5,6 (m, 4H)		

20. 3-Allyl-5,5-dimethyl-4-hydroxy-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (18)

1 g 17 wird in 4 ml Dimethylanilin 1 h auf 200° erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 30 ml 3N-Salzsäure und 30 ml Äther zugegeben, die Ätherphase abgetrennt und getrocknet. Beim Einengen fallen farblose Kristalle, die nach schichtchromatographischer Reinigung (vergl. S. 84) bei 51° schmelzen. Ausbeute unter 10 % d. Th.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$ (204, 24)

Ber.	C 47,05 %	H 5,92 %	S 15,70 %
Gef.	C 47,10 %	H 5,88 %	S 15,70 %

UV: 225 nm
 IR: 3500 (OH); 1765 (C=O); 1650 (C=C); 1365, 1140 (S=O) cm^{-1}
 NMR (CHCl_3 -d): 1,8 (s, 6H); 2,8 (m, 2H); 5,0 (m, 2H); 5,9 (m, 1H); 7,5 (s, 1H, D_2O)

21. 5,5-Dimethyl-4-(3-phenylprop-2-en-yl-oxy)-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (19)

Herstellung aus 1,86 g Natriumsalz von 11 (0,01 Mol) und 1,97 g 3-Cinnamylbromid (0,01 Mol) analog 17. Farblose Kristalle (aus Äther) vom Fp. 128° . Ausbeute 70 % d. Th.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$ (280,34)

Ber.	C 59,99%	H 5,75 %	S 11,44 %
Gef.	C 60,10 %	H 5,39 %	S 11,67 %

UV: 253 nm
 IR: 1630 (C=C); 1335, 1145 (S=O) cm^{-1}
 NMR (CHCl_3 -d): 1,7 (s, 6H); 4,6 (d, 2H); 5,8 (s, 1H); 6,5 (m, 2H); 7,5 (s, 5H)

22. 4-(But-2-en-yl-oxy)-5,5-dimethyl-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (20)

Herstellung aus 1,86 g Natriumsalz von 11 (0,01 Mol) und 1,35 g 1-Brom-buten-(0,01 Mol) analog 17. Farblose Kristalle (aus Cyclohexan) vom Fp. 115° . Ausbeute 55 % d. Th.

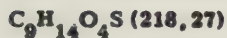
$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$ (218,27)

Ber.	C 49,53 %	H 6,47 %	S 14,69 %
Gef.	C 49,53 %	H 6,12 %	S 14,83 %

UV: 230 nm
 IR: 1615 (C=C); 1330, 1115 (S=O) cm^{-1}
 NMR (CHCl_3 -d): 1,6 (s, 6H); 1,8 (d, 3H); 4,5 (m, 2H); 5,8 (m, 3H)

23. 5,5-Dimethyl-3-(3-phenyl-prop-2-en-yl)-4-hydroxy-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (21)

Herstellung durch Umlagerung von 19, wie bei 18 beschrieben. Farblose Kristalle, die nach schichtchromatographischer Reinigung (vergl. S. 84) bei 121° schmelzen. Ausbeute 10 % d. Th.



Ber. C 59,99 % H 5,75 %

Gef. C 60,10 % H 6,12 %

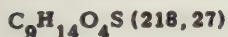
UV: 260 nm

IR: 3350 (OH); 1755 (C=O); 1670(C=C); 1370, 1150 (S=O) cm⁻¹

NMR (CHCl₃-d): 1,7 (s, 6H); 3,0 (d, 2H); 5,5 (m, 1H); 6,9 (m, 1H); 7,4 (s, 5H); 7,8 (s, 1H, D₂O)

24. 3-(But-1-en-3-yl)-5,5-dimethyl-4-hydroxy-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid(22)

Herstellung durch Umlagerung von 20, wie bei 18 beschrieben. Farblose Kristalle, die nach schichtchromatographischer Reinigung (vergl. S. 84) bei 107° schmelzen. Ausbeute 10 % d. Th.



Ber. C 49,53 % H 6,47 %

Gef. C 49,83 % H 6,05 %

UV: 232 nm

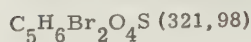
IR: 3400 (OH); 1765(C=O); 1670(C=C); 1365, 1140 (S=O) cm⁻¹

NMR (CHCl₃-d): 1,3 (d, 3H); 1,8 (s, 6H); 3,7 (d, 1H); 5,1 (m, 2H); 5,8 (m, 1H); 7,2 (s, 1H, D₂O)

25. 3,3-Dibrom-5,5-dimethyl-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (23)

Zu einer Lösung von 3,28 g 11 (0,02 Mol) in 10 ml Chloroform werden 6,4 g Brom (0,04 Mol) in 10 ml Chloroform getropft. Nach 10 min. Stehen wird mit Wasser geschüttelt, die organ. Phase abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und ein-

gedampft. Farblose Kristalle (aus Äthanol) vom Fp. 60°. Ausbeute quantitativ.



Ber.	C 18,65 %	H 1,88 %	Br 49,64 %	S 9,96 %
------	-----------	----------	------------	----------

Gef.	C 18,98 %	H 2,04 %	Br 49,99 %	S 9,67 %
------	-----------	----------	------------	----------

UV: 236 nm

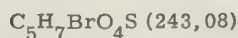
IR: 1765 (C=O); 1385, 1140 (S=O) cm^{-1}

NMR (CHCl_3 -d): 1,9 (s)

26. 3-Brom-5,5-dimethyl-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (24a) im Gemisch

mit 11 und 23

Herstellung aus 3,28 g 11 (0,02 Mol) und 3,2 g Brom (0,02 Mol) analog 23. Gelbliches Öl.



Ber.	Br 32,87 %
------	------------

Gef.	Br 32,58 %
------	------------

UV: 237 nm

IR: 1775 (C=O); 1380, 1145 (S=O) cm^{-1}

NMR (CHCl_3 -d): 4,0 (s, 0,35H); 5,3 (s, 0,65H)

27. 3-Brom-5,5-dimethyl-4-methoxy-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (25)

Aus 24 und überschüssiger Diazomethanolösung analog 16. Farbloses Kristallpulver (aus Äther) vom Fp. 105,5°. Ausbeute quantitativ.



Ber.	C 28,03 %	H 3,53 %	Br 31,08 %	S 12,47 %
------	-----------	----------	------------	-----------

Gef.	C 28,09 %	H 3,41 %	Br 31,26 %	S 12,29 %
------	-----------	----------	------------	-----------

UV: 238 nm

IR: 1645 (C=C); 1340, 1145 (S=O) cm^{-1}

NMR ($\text{DMSO}-d_6$): 1,6 (s, 6H); 4,3 (s, 3H)

28. 5,5-Dimethyl-3-oximino-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (26)

3,28 g 11 (0,02 Mol) werden bei 0° in 5 ml Eisessig suspendiert und unter gutem Rühren langsam mit einer Lösung von 1,52 g Natriumnitrit (0,022 Mol) in 4 ml Wasser versetzt. Es wird noch 1 h bei 0° weitergerührt, dann mit 60 ml 3N-Schwefelsäure versetzt. Der gebildete Niederschlag wird abgetrennt und mit Wasser sulfatfrei gewaschen. Schwach gelbliche Kristalle (aus Chloroform) vom Fp. 183°. Ausbeute 55 % d. Th.

$C_5H_7NO_5S$ (193, 18)

Ber.	C 31,09 %	H 3,65 %	N 7,25 %	S 16,60 %
Gef.	C 31,14 %	H 3,61 %	N 7,21 %	S 16,64 %

UV: 255 nm

IR: 1745 (C=O); 1355, 1135 (S=O) cm^{-1}

NMR (Aceton- d_6): 1,7 (s)

29. 3,3'-Azo-bis-(5,5-dimethyl-4-hydroxy-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid(27))

Zu einer Lösung von 0,80 g Kalium (0,021 Mol) in 30 ml Äthanol werden 3,28 g 11 (0,02 Mol) gefügt und anschließend eine Lösung von 4,0 g Tosylazid (0,02 Mol) in 30 ml Äther zugetropft. Dabei scheidet sich das Dikaliumsalz von 27 ab, das abfiltriert und in Wasser gelöst wird. Auf Zugabe von Salzsäure fällt 27 aus. Orange Kristalle (aus Acetonitril) vom Fp. 128°. Rote $FeCl_3$ -Reaktion. Ausbeute 65 % d. Th.

$C_{10}H_{14}N_2O_8S_2$ (354, 36)

Ber.	C 33,90 %	H 3,98 %	N 7,91 %	S 18,10 %
Gef.	C 34,20 %	H 3,85 %	N 7,92 %	S 17,90 %

UV: 430 nm

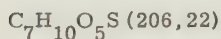
IR: 3525 (OH); 1585 (C=C); 1355, 1125 (?) (S=O) cm^{-1}

NMR(DMSO- d_6): 1,8 (s, 12H); 8,5 (s, 2H, D_2O)

30. 4-Acetoxy-5,5-dimethyl-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (28)

9,3 g Natriumsalz von 11 (0,05 Mol) werden fein zerrieben, in 80 ml trockenem

Äther suspendiert und mit 3,95 g Acetylchlorid (0,05 Mol) 24 h gerührt. Nach Abfiltrieren des Ungelösten wird die äther. Lösung auf ca. 30 ml eingengt. Nach Kühlung fallen farblose Kristalle vom Fp. 77°. Ausbeute 55 % d. Th.



Ber.	C 40,77 %	H 4,89 %	S 15,55 %
Gef.	C 40,86 %	H 4,96 %	S 15,34 %

UV: 218 nm

IR: 1800 (C=O); 1640 (C=C); 1345, 1120 (S=O) cm^{-1}

NMR (CHCl_3 -d): 1,7 (s, 6H); 2,4 (s, 3H); 7,0 (s, 1H)

31. 4-Benzoyloxy-5,5-dimethyl-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (29)

Herstellung aus 1,86 g Natriumsalz von 11 (0,01 Mol) und 1,4 g Benzoylchlorid (0,01 Mol) analog 28. Farblose Kristalle (aus Äther) vom Fp. 58°. Ausbeute 70 % d. Th.



Ber.	C 53,72 %	H 4,51 %	S 11,95 %
Gef.	C 53,80 %	H 4,63 %	S 12,05 %

UV: 212, 258 nm

IR: 1760 (C=O); 1355, 1145 (S=O) cm^{-1}

NMR (CHCl_3 -d): 1,8 (s, 6H); 7,1 (s, 1H); 7,8 (m, 5H)

32. 3-Acetyl-5,5-dimethyl-4-hydroxy-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (30)

1 g 28 und 3 g getrocknetes Natriumcarbonat werden in 50 ml Essigsäureäthylester 4 h unter Rühren und Rückfluß erwärmt. Nach Abkühlen wird mit Wasser ausgeschüttelt, die wäßrige Phase mit Äther gewaschen und mit Salzsäure angesäuert. Das abgeschiedene Öl wird mit zweimal 50 ml Chloroform ausgeschüttelt, und die organ. Phase nach dem Trocknen über Natriumsulfat eingedampft. Farblose Kristalle (aus Äther/Petroläther) vom Fp. 77°. Ausbeute 60 % d. Th. Rote FeCl_3 -Reaktion.

$C_7H_{10}O_5S$ (206, 22)

Ber. C 40,77 % H 4,89 % S 15,55 %

Gef. C 40,56 % H 4,90 % S 15,62 %

UV: 271 nm

IR: 3220 (OH); 1670 (C=O); 1610 (C=C); 1335, 1130 (S=O) cm^{-1}

NMR ($CHCl_3$ -d): 1,7 (s, 6H); 2,6 (s, 3H); 12,8 (s, 1H, D_2O)

Massenspektrum vergl. Schema 2

pKs: 3,93

33. Umsetzung von 30 mit Diazomethan

30 wird analog der Herstellung von 16 mit überschüssiger Diazomethanlösung versetzt. Der Abdampfrückstand besteht aus zwei Substanzen, die schichtchromatographisch (vergl. S. 84) getrennt werden können:

3-Acetyl-5,5-dimethyl-4-methoxy-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (31)

R_f 100 = 57. Farblose Kristalle vom Fp. 86⁰.

$C_8H_{12}O_5S$ (220, 24)

UV: 221, 269 nm

IR: 1700 (C=O); 1335, 1145 (S=O) cm^{-1}

NMR ($CHCl_3$ -d): 1,7 (s, 6H); 2,6 (s, 3H); 4,2 (s, 3H);

Massenspektrum vergl. Schema 3

34. 3-Acetyl-5,5-dimethyl-4-methoxy-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (32)

R_f 100 = 39. Farblose Schuppen vom Fp. 112⁰.

$C_9H_{14}O_5S$ (243, 27)

Ber. C 46,14 % H 6,02 % S 13,69 %

Gef. C 46,22 % H 5,80 % S 13,49 %

UV: 234, 276 nm
 IR: 1735 (C=O); 1335, 1150 (S=O) cm^{-1}
 NMR (CHCl_3 -d): 1,7 (s, 6H); 2,3 (s, 3H); 3,6 (s, 2H); 4,0 (s, 3H)
 Massenspektrum vergl. Schema 4

35. 5,5-Dimethyl-3-(1-methylamino-äthyliden)-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid

(33)

1 g 30 wird in 10 ml 33 % methanol. Methylaminlösung unter Rückfluß 1 h erhitzt. Beim Abkühlen auf -20° fallen farblose, grobkörnige Kristalle vom Fp. 175° (aus Methanol) aus. Ausbeute 75 % d. Th.

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{S}$ (219, 26)

Ber.	C 43,82 %	H 5,98 %	N 6,39 %	S 14,62 %
Gef.	C 43,76 %	H 5,94 %	N 6,41 %	S 14,54 %

UV: 297 nm
 IR: 3230, 3170 (NH); 1645 (C=O); 1620 (NH); 1320, 1140 (S=O) cm^{-1}
 NMR (CHCl_3 -d): 1,8 (s, 6H); 2,6 (s, 3H); 3,3 (d, 3H, nach D_2O s); 10,9 (s, 1H, D_2O)

Massenspektrum vergl. Schema 5

36. 5,5-Dimethyl-3- [1-(2-amino-phenyl-amino)-äthyliden] -1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (34)

1,03 g 30 (0,005 Mol) und 0,54 g o-Phenylendiamin (0,005 Mol) werden in 20 ml Äthanol unter Zusatz von 0,5 ml Eisessig 1 h unter Rückfluß erwärmt. Durch Wasserzugabe beim Abkühlen fallen farblose Kristalle vom Fp. 145° . Ausbeute 65 % d. Th.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (296, 34)

Ber.	C 52,69 %	H 5,44 %	N 9,45 %	S 10,82 %
Gef.	C 52,76 %	H 5,41 %	N 9,56 %	S 10,74 %

UV: 237, 300 nm
 IR: 3455, 3375 (NH_2); 3180, 3090 (NH); 1640 (C=O); 1325, 1135 (S=O) cm^{-1}

NMR (DMSO- d_6): 1,8 (s, 6H); 2,2 (s, 3H); 5,5 (s, 2H, D_2O); 6,9 (m, 4H);
11,7 (s, 1H, D_2O)

37. Hydrochlorid von 3,10,10-Trimethyl-benzo [b] -1,2-oxathiolano [4,3-e]
-4H-4,9-diazepin-2,2-dioxid (35)

1 g 34 wird mit 50 ml mit HCl gesättigtem Äthanol aufgekocht. Beim Abkühlen fällt ein violetter Niederschlag. Fp. 207° unter Zersetzung. Ausbeute unter 10 % d. Th.

$C_{13}H_{15}ClN_2O_3S$ (314,79)

Ber.	C 49,60 %	H 4,80 %	Cl 11,26 %	N 8,90 %	S 10,18 %
Gef.	C 49,48 %	H 4,83 %	Cl 11,20 %	N 8,42 %	S 9,50 %

UV: 240, 257, 265, 299 nm

IR: 3070 - 2200 (NH^+), 1668 (C=N); 1330, 1135 (S=O) cm^{-1}

NMR (DMSO- d_6): 1,7 (s, 6H); 2,5 (s, 3H); 7,2 (m, 4H); 10,0 (s, 2H, D_2O)

38. Äthyl-(5,5-dimethyl-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid-4-yl)-carbonat (36)

Herstellung aus 1,86 g Natriumsalz von 11 (0,01 Mol) und 1,08 g Chlorameisensäureäthylester (0,01 Mol) analog 28. Farblose Kristalle (aus Äther) vom Fp. $95,5^{\circ}$. Ausbeute 75 % d. Th.

$C_8H_{12}O_6S$ (236,24)

Ber.	C 40,67 %	H 5,12 %	S 13,57 %
Gef.	C 40,52 %	H 5,00 %	S 13,34 %

UV: 225 nm

IR: 1790 (C=O); 1345, 1132 (S=O) cm^{-1}

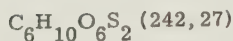
NMR (DMSO- d_6): 1,3 (t, 3H); 1,8 (s, 6H); 4,3 (q, 2H); 7,3 (s, 1H).

Die Umlagerung in 12 erfolgt analog der Herstellung von 30. Ausbeute 40 % d. Th.

39. 5,5-Dimethyl-4-methansulfony-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (37)

Herstellung aus 1,86 g Natriumsalz von 11 (0,01 Mol) und 1,14 g Methansulfonsäurechlorid (0,01 Mol) analog 28. Farblose Kristalle (aus Äthanol) vom Fp. 114° .

Ausbeute 65 % d. Th.



Ber. C 29,75 % H 4,16 % S 26,47 %

Gef. C 29,77 % H 4,19 % S 25,96 %

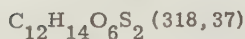
UV: 225 nm

IR: 1645 (C=C); 1390, 1340, 1125 (S=O) cm^{-1}

NMR (Aceton- d_6): 1,65 (s, 6H); 3,65 (s, 3H); 7,0 (s, 1H)

40. 5,5-Dimethyl-4-tosyloxy-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (38)

Herstellung aus 1,86 g Natriumsalz von 11 (0,01 Mol) und 1,90 g Tosylchlorid (0,01 Mol) analog 28. Farblose Kristalle (aus Äthanol) vom Fp. 134°. Ausbeute 70 % d. Th.



Ber. C 45,27 % H 4,43 % S 20,14 %

Gef. C 45,42 % H 4,40 % S 20,28 %

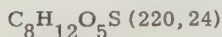
UV: 237, 267 nm

IR: 1630 (C=C); 1390, 1320, 1180, 1165 (S=O) cm^{-1}

NMR (DMSO- d_6): 1,55 (s, 6H); 2,6 (s, 3H); 7,7 (m, 3H); 8,2 (m, 2H)

41. 3-Äthoxymethylen-5,5-dimethyl-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (39)

1 g 11 wird in 5 g o-Ameisensäureäthylester 1 h unter Rückfluß erhitzt, die Lösung unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand aus Äthanol/Äther umkristallisiert. Farblose Kristalle, die sich rasch gelbbraun verfärben. Fp. 82°. Ausbeute 30 % d. Th.



Ber. C 43,64 % H 5,49 % S 14,57 %

Gef. C 41,08 % H 4,99 % S 15,27 % (vergl. S. 37)

UV: 227, 276 nm

IR: 1710 (C=O); 1610 (C=C); 1335, 1125 (S=O) cm^{-1}

NMR (CHCl_3 -d): 1,7 (m, 9H); 4,6 (q, 2H); 7,9 (s, 1H)

42. 5,5-Dimethyl-3-dimethylaminomethylen-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (40)

a) 1 g 39 wird unter Kühlung in 10 ml einer gesättigten äthanolischen Dimethylaminlösung eingetragen. Nach 30 min. Erwärmen unter Rückfluß fallen beim Erkalten farblose Kristalle vom Fp. 153° aus. Ausbeute 70 % d. Th.

b) 1 g 11 und 2,5 ml Dimethylformamiddimethylacetal werden in 10 ml Dioxan 1 h unter Rückfluß erhitzt, und die Lösung anschließend unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand wird aus Äthanol umkrist. Ausbeute 77 % d. Th.

$C_8H_{13}NO_4S$ (219,26)

Ber.	C 43,82 %	H 5,98 %	N 6,39 %	S 14,62 %
------	-----------	----------	----------	-----------

Gef.	C 43,76 %	H 5,96 %	N 6,23 %	S 14,64 %
------	-----------	----------	----------	-----------

UV: 298 nm

IR: 1690 (C=O); 1630 (C=C, C=N?); 1365, 1145 (S=O) cm^{-1}

NMR ($CHCl_3$ -d): 1,7 (s, 6H); 3,6 (d, 6H); 7,6 (s, 1H)

43. Natriumsalz von 5,5-Dimethyl-4-hydroxymethylen-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (41)

2,2 g 39 (0,01 Mol) (oder 2,2 g 40 (0,01 Mol) werden in 10 ml Äthanol gelöst und unter Zugabe von 10 ml 3N-Natronlauge 1 h am Rückfluß erwärmt. Nach starkem Einengen fällt unter Kühlung ein farbloser Niederschlag vom Fp. 228° (aus Äthanol/Wasser). Ausbeute 30 % (bzw. 55 %) d. Th.

$C_6H_7NaO_5S$ (214,17)

Ber.	C 33,65 %	H 3,29 %	Na 10,73 %	S 14,97 %
------	-----------	----------	------------	-----------

Gef.	C 33,32 %	H 3,33 %	Na 11,22 %	S 14,59 %
------	-----------	----------	------------	-----------

UV: 275 nm

IR: 1630 (C=O); 1590 (C=C); 1345, 1130 (S=O) cm^{-1}

NMR (D_2O): 1,5 (s, 6H); 9,3 (s, 1H)

44. 3- [(5,5-Dimethyl-4-hydroxy-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid)-3-yl-methylen] -

5,5-dimethyl-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (42)

1 g 39 (oder 40 oder 41) wird in 50 ml mit HCl gesättigtem Äthanol 30 min. unter Rückfluß erwärmt, die Lösung eingedampft, der Rückstand in Wasser und Äther aufgenommen und die Ätherphase eingeengt. Beim Kühlen fallen farblose Kristalle vom Fp. 42° (Zers.). Rote FeCl₃-Reaktion. Ausbeute 40 % d. Th.

C₁₁H₁₄O₈S₂ (338,36)

Ber. C 39,05 % H 4,17 % S 18,95 %

Gef. C 39,40 % H 4,34 % S 18,80 %

UV: 229 nm

IR: 1770 (C=O); 1365, 1140 (S=O) cm⁻¹

NMR (DMSO-d): 1,5 (s, 12H); 6,6 (s, 1H);

45. 5,5-Dimethyl-3-(benzylamino-methylen)-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (43)

2,20 g 39 oder 2,19 g 40 (0,01 Mol) werden mit 1,07 g Benzylamin (0,01 Mol) in 10 ml Äthanol 1 h unter Rückfluß erwärmt. Beim Abkühlen erhält man farblose Kristalle vom Fp. 157°. Ausbeute 70 % d. Th.

C₁₃H₁₅NO₄S (281,33)

Ber. C 55,50 % H 5,37 % N 4,98 % S 11,40 %

Gef. C 55,46 % H 5,34 % N 4,97 % S 11,43 %

UV: 302 nm

IR: 3240 (NH); 1670 (C=O); 1635 (C=C); 1320, 1140 (S=O) cm⁻¹

NMR (CHCl₃-d): 1,6 (s, 6H); 4,6 (s, 2H); 7,4 (m, 5H); 7,8 (s, 1H); 9,3-10,0 (s, 1H, D₂O)

46. 5,5-Dimethyl-4-hydroxy-3-(methyylimino-methyl)-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (44)

1 g 40 wird unter Kühlung in 10 ml einer 33 % äthanolischen Methylaminlösung eingetragen und 1 h unter Rückfluß erwärmt. Beim Erkalten fallen (evtl. nach

Zugabe von wenig Äther) gelbe Kristalle vom Fp. 181° . Ausbeute 75 % d. Th.

$C_7H_{11}NO_4S$ (205, 23)

Ber.	C 40,97 %	H 5,40 %	N 6,82 %	S 15,62 %
------	-----------	----------	----------	-----------

Gef.	C 40,96 %	H 5,36 %	N 7,13 %	S 15,59 %
------	-----------	----------	----------	-----------

UV: 295 nm

IR: 3250 (OH); 1680 (C=N); 1345, 1135 (S=O) cm^{-1}

NMR ($CHCl_3$ -d): 1,7 (s, 6H); 3,3 (s, 3H); 7,5 (s, 1H, D_2O); 7,8 (s, 1H)

47. 5,5-Dimethyl-3-(N-benzyl-N-methyl-aminomethylen)-1,2-oxathiolan-4-on-
2,2-dioxid (45)

Aus 43 und überschüssiger äther. Diazomethanolösung unter Zusatz von etwas Methanol, sonst analog 16. Farblose Kristalle (aus Äther) vom Fp. 148° . Ausbeute fast quantitativ.

$C_{14}H_{17}NO_4S$ (295, 36)

Ber.	C 56,93 %	H 5,80 %	N 4,74 %
------	-----------	----------	----------

Gef.	C 57,14 %	H 5,69 %	N 5,02 %
------	-----------	----------	----------

UV: 295 nm

IR: 1670 (C=O); 1610 (C=C); 1320, 1130 (S=O) cm^{-1}

NMR ($CHCl_3$ -d): 1,8 (s, 6H); 3,5 (s, 3H); 4,7 (s, 2H); 7,4 (m, 5H); 7,8 (s, 1H)

48. 5,5-Dimethyl-4-hydroxy-3-[(2'-aminophenylimino)-methyl]-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (46)

1,1 g 39 (0,005 Mol) werden in 10 ml Äthanol gelöst und zu einer Lösung von 0,54 g o-Phenylendiamin (0,005 Mol) in 5 ml Äthanol gegeben. In wenigen Minuten fallen intensiv gelb gefärbte Kristalle vom Fp. 121° aus. Ausbeute 90 % d. Th.

$C_{12}H_{14}N_2O_4S$ (282, 32)

Ber.	C 51,05 %	H 5,00 %	N 9,92 %	S 11,36 %
------	-----------	----------	----------	-----------

Gef.	C 51,17 %	H 4,91 %	N 9,92 %	S 11,26 %
------	-----------	----------	----------	-----------

UV: 237, 307, 364 nm
 IR: 3380, 3250 (NH₂) (überlagert von OH (3450 - 2850)); 1660 (C=N); 1315, 1130 (S=O) cm⁻¹
 NMR (DMSO-d₆): 1,5 (d, 6H); 6,8 (s, 1H, D₂O); 7,6 (m, 6H, nach D₂O: m, 4H); 8,8 (s, 1H)

49. 10,10-Dimethyl-benzo [b] -1,2-oxathiolano [4,3-e] -4H-4,9-diazepin-
 2,2-dioxid (47)

1,4 g 45 (0,005 Mol) werden mit 70 ml 0,1 N-Perchlorsäure in Eisessig versetzt und 1 h unter Rückfluß und Rühren erwärmt. Beim Abkühlen fällt das Perchlorat von 46 als violette Kristalle vom Fp. 191° (Zersetzung) aus. Ausbeute 45 % d. T.

C₁₂H₁₃ClN₂O₇S (364,76) (Perchlorat)

Ber.	C 39,52 %	H 3,59 %	Cl 9,72 %	N 7,68 %	S 8,79 %
Gef.	C 39,54 %	H 3,29 %	Cl 9,37 %	N 7,79 %	S 8,92 %

UV: 233, 274, 305 nm
 IR: 3200 - 2800 (NH⁺); 1660 (C=N); 1350, 1135 (S=O) cm⁻¹
 NMR (DMSO-d₆): 1,8 (d, 6H); 7,3 (m, 4H); 8,6 (s, 1H); 9,9 (s, 2H, D₂O)

Eine wäßrige Suspension des Perchlorates wird mit Natronlauge genau neutralisiert, wobei das freie Diazepin 46 als gelber Niederschlag fällt. Ausbeute gering.

UV: 310 nm
 IR: 3240, 2890 (NH); 1640 (C=N); 1345, 1145 (S=O) cm⁻¹
 NMR (CHCl₃-d): 1,8 (d, 6H); 5,5 (s, 1H, D₂O); 6,4 (s, 1H); 7,4 (m, 4H)

50. 5,5-Dimethyl-3- [(2'-hydroxyphenylamino)-methylen] -1,2-oxathiolan-
 4-on-2,2-dioxid (48)

Herstellung aus 1,1 g 39 (0,005 Mol) und 0,55 g o-Aminophenol (0,005 Mol) analog 46. Olivfarbige Kristalle (aus Äthanol) vom Fp. 240° (unter Zers.) Ausbeute 80 % d. Th.

C₁₂H₁₃NO₅S (283,30)

Ber.	C 50,88 %	H 4,63 %	N 4,94 %	S 11,32 %
Gef.	C 50,79 %	H 4,54 %	N 4,80 %	S 11,22 %

UV: 225, 368 nm
 IR: 3360 (OH); 1670 (C=O); 1625 (C=C); 1330, 1130 (S=O) cm^{-1}
 NMR (DMSO- d_6): 1,7 (s, 6H); 7,5 (m, 4H); 8,4 (d, 1H nach D_2O :s); 10,0 (s, 1H, D_2O)

51. 5,5-Dimethyl-3-(ureido-methylen)-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (49)

Herstellung aus 1,1 g 39 (0,005 Mol) und 0,3 g Harnstoff (0,005 Mol) analog 46.

Farblose Kristalle (aus Äthanol) vom Fp. 210° (unter Zers.) Ausbeute 75 % d.Th.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ (234,23)

Ber.	C 35,90 %	H 4,30 %	N 11,96 %	S 13,69 %
Gef.	C 35,89 %	H 4,36 %	N 12,26 %	S 13,72 %

UV: 218, 300 nm
 IR: 3420, 3220 (NH_2); 1735, 1685 (C=O); 1320, 1130 (S=O) cm^{-1}
 NMR (DMSO- d_6): 1,7 (s, 6H); 7,6 (s, 2H, D_2O); 8,4 (d, 1H, nach D_2O :s); 11,1 (s, 1H, D_2O)

52. 5,5-Dimethyl-3-phenylhydrazinomethylen-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (50)

2,2 g 39 (0,01 Mol) (oder 2,2 g 40 (0,01 Mol)) werden mit 1,08 g Phenylhydrazin (0,01 Mol) in 10 ml Äthanol unter Rückfluß erwärmt. Auf Zusatz von Wasser fallen beim Abkühlen gelbe Kristalle (aus Benzol) vom Fp. 175° (Zers.). Ausbeute 40 % d. Th. Dunkelrote FeCl_3 -Reaktion.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (282,32)

Ber.	C 51,03 %	H 5,00 %	N 9,92 %	S 11,36 %
Gef.	C 51,23 %	H 5,03 %	N 9,91 %	S 11,52 %

UV: 337 nm
 IR: 3380, 3280 (NH, OH); 1700, 1670 (C=O, C=N); 1340, 1145 (S=O) cm^{-1}
 NMR (DMSO- d_6): 7,0 (m, 5,4H); 7,0 (d, 1H); 8,6 (s, 1,6H, D_2O)

53. 5,5-Dimethyl-4-methoxy-3-(phenylhydrazono-methyl)-5H-1,2-oxathiol-
2,2-dioxid (51)

Aus 50 und überschüssiger Diazomethanolösung unter Zusatz von etwas Methanol, sonst analog 16. Farblose Kristalle (aus Methanol) vom Fp. 159°. Ausbeute fast quantitativ.

$C_{13}H_{16}N_2O_4S$ (296, 34)

Ber. C 52,69 % H 5,44 % N 9,45 % S 10,82 %

Gef. C 52,64 % H 5,50 % N 9,37 % S 10,67 %

UV: 230, 300, 336 nm

IR: 3320 (NH); 1650 (C=N); 1345, 1130 (S=O) cm^{-1}

NMR (DMSO- d_6): 3,4 (s, 1H); 4,2 (s, 3H); 7,0 (m, 5H); 8,05 (s, 1H); 10,5 (s, 1H, D_2O)

54. 3-Benzyliden-5,5-dimethyl-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (52)

1,64 g 11 (0,01 Mol), 1,1 g Benzaldehyd (0,01 Mol) und ca. 0,1 g Natriumacetat (0,0012 Mol) werden in 10 ml Eisessig 1 h unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen fallen unter Zugabe von Wasser blaßgelbe Nadeln (aus Äthanol) vom Fp. 120°. Ausbeute 85 % d. Th.

$C_{12}H_{12}O_4S$ (252, 29)

Ber. C 57,13 % H 4,79 % S 12,71 %

Gef. C 57,31 % H 4,83 % S 12,84 %

UV: 327 nm

IR: 1730 (C=O); 1600 (C=C); 1345, 1135 (S=O) cm^{-1}

NMR ($CHCl_3$ -d): 1,8 (s, 6H); 7,9 (m, 6H)

55. 5,5-Dimethyl-3-(4-nitro-benzyliden)-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (53)

Herstellung aus 1,64 g 11 (0,01 Mol) und 1,51 g p-Nitrobenzaldehyd (0,01 Mol) analog 52. Gelbe Kristalle (aus Methanol) vom Fp. 207°. Ausbeute 75 % d. Th.

$C_{12}H_{11}NO_6S$ (297, 29)

Ber.	C 48,48 %	H 3,73 %	N 4,71 %	S 10,78 %
Gef.	C 48,80 %	H 3,82 %	N 4,57 %	S 10,52 %

UV: 400 nm

IR: 1740 (C=O); 1615 (C=C); 1520 (NO₂); 1345 (S=O, NO₂); 1135 (S=O) cm⁻¹

NMR (DMSO-d₆): 1,8 (s, 6H); 8,4 (m, 5H)

56. 3,3'-Isopropyliden-bis-(5,5-dimethyl-4-hydroxy-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid) (54)

1,64 g 11 (0,01 Mol), 1,2 g Aceton (0,02 Mol) und ca. 0,1 g Natriumacetat (0,0012 Mol) werden in 10 ml Eisessig 3 h unter Rückfluß auf 55° erwärmt, unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand in Salzsäure suspendiert. Das ölige Rohprodukt wird mit Chloroform ausgeschüttelt. Einengen und Kühlen der Chloroformlösung liefert farblose Kristalle vom Fp. 155°. Ausbeute 30 % d. Th. Rote FeCl₃-Reaktion.

$C_{13}H_{20}O_8S_2$ (368, 42)

Ber.	C 42,38 %	H 5,47 %	S 17,41 %
Gef.	C 42,48 %	H 5,55 %	S 17,49 %

UV: 217 nm

IR: 3390 (OH); 1700 (C=C); 1345, 1140 (S=O) cm⁻¹

NMR (DMSO-d₆): 1,8 (s, 18H); 9,0 (s, 2H, D₂O)

57. 3,3'-Cyclohexyliden-bis-(5,5-dimethyl-4-hydroxy-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid) (55)

Herstellung aus 1,64 g 11 (0,01 Mol) und 0,5 g Cyclohexanon (0,005 Mol) analog 52. Farblose Kristalle (aus Essigsäure) vom Fp. 165°. Ausbeute 65 % d. Th. Rote FeCl₃-Reaktion.

Ber.	C 47,05 %	H 5,92 %	S 15,70 %
Gef.	C 47,21 %	H 5,71 %	S 15,65 %

UV: 225 nm

IR: 3405 (OH); 1695 (C=C); 1340, 1140 (S=O) cm⁻¹

NMR (DMSO-d₆): 1,6 (m, 18H); 2,2 (m, 4H); 6,0 (s, 2H, D₂O)

58. 5,5-Dimethyl-3-(dimethyl-aminomethyl)-4-hydroxy-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (56)

1 g 30 % Formaldehydlösung (0,01 Mol) und 1,25 g 40 % Äthanol. Dimethylaminlösung (0,011 Mol) werden unter Kühlung gemischt und mit einer Lösung von 1,48 g 11 (0,009 Mol) in 5 ml Äthanol 1 h unter Rückfluß erwärmt. Beim Abkühlen (evtl. animpfen) fallen farblose Kristalle (aus Äthanol) vom Fp. 174° (Zers.). Ausbeute 60 % d. Th.

C₈H₁₅NO₄S (221,27)

Ber.	C 43,43 %	H 6,83 %	N 6,33 %	S 14,49 %
Gef.	C 43,68 %	H 6,65 %	N 6,39 %	S 14,22 %

UV: 238 nm

IR: 3400 (OH); 3100 - 2500 (NH⁺); 1590 (C=C); 1285, 1130 (S=O) cm⁻¹

NMR (Methanol-d₄): 1,5 (s, 6H); 2,7 (d, 6H); 3,0 (s, 2H)

59. 5,5-Dimethyl-4-hydroxy-3-piperidinomethyl-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (57)

Herstellung aus 1,48 g 11 (0,009 Mol), 1 g 30 % Formaldehydlösung (0,01 Mol) und 0,95 g Piperidin (0,011 Mol) analog 56. Farblose Kristalle (aus Chloroform) vom Fp. 128°. Ausbeute 55 % d. Th.

C₁₁H₁₉NO₄S (261,34)

Ber.	C 50,56 %	H 7,33 %	N 5,36 %	S 12,27 %
Gef.	C 50,82 %	H 7,23 %	N 5,07 %	S 11,78 %

UV: 237 nm
 IR: 3430 (OH); 3100 - 2200 (NH⁺); 1585 (C=C); 1285, 1140 (S=O)cm⁻¹
 NMR (DMSO-d₆): 1,5 (m, 12H); 3,0 (m, 4H); 3,7 (s, 2H); 6,0 (s, 1H, D₂O)

60. 5,5-Dimethyl-3-phenylhydrazono-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (58)

Zu einer frisch bereiteten wäßrigen Lösung von Phenylldiazoniumchlorid (aus 0,93 g Anilin 0,01 Mol in 10 ml 3N-Salzsäure und 0,69 g Natriumnitrit 0,01 Mol) wird eine Lösung von 1,64 g 11 (0,01 Mol) in 20 ml Äthanol gegeben, und mit 1N-Natronlauge tropfenweise bis zur noch schwach sauren Reaktion neutralisiert, wobei ein gelber Niederschlag fällt. Schillernde, gelbe Nadeln (aus Äthanol) vom Fp. 175,5° (Zers.). Ausbeute 90 % d. Th.

C₁₁H₁₂N₂O₄S (268, 29)

Ber.	C 49,25 %	H 4,51 %	N 10,44 %	S 11,95 %
Gef.	C 49,45 %	H 4,64 %	N 10,46 %	S 11,87 %

UV: 240, 366 nm Na-Salz: 237, 352 nm
 IR: 1670 (C=O); 1350, 1140 (S=O) cm⁻¹
 NMR (DMSO-d₆): 1,6 (s, 6H); 7,5 (m, 5H); 10,0 (s, 1H, D₂O)

61. 4-Anilino-5,5-dimethyl-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (59)

1,64 g 11 (0,01 Mol) und 0,93 g Anilin (0,01 Mol) werden in einer Schale 2 h auf 110° erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird aus DMSO/Wasser umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Fp. 187°. Ausbeute 20 % d. Th.

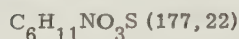
C₁₁H₁₃NO₃S (239, 29)

Ber.	C 55,21 %	H 5,48 %	N 5,85 %	S 13,40 %
Gef.	C 55,18 %	H 5,60 %	N 5,80 %	S 13,45 %

UV: 267 nm
 IR: 3325 (NH); 1635 (C=C); 1320, 1125 (S=O) cm⁻¹
 NMR (DMSO-d₆): 1,7 (s, 6H); 6,2 (s, 1H); 7,4 (m, 5H); 8,8 (s, 1H, D₂O)

62. 5,5-Dimethyl-4-methylimino-1,2-oxathiolan-2,2-dioxid (60)

1 g 38 wird in 20 ml 33 % Äthanol. Methylaminlösung 1 h unter Rückfluß erwärmt und die Lösung eingedampft. Den Rückstand nimmt man in 3N-Natronlauge/Chloroform auf, und trennt die organische Phase ab. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird die Chloroformlösung eingedampft, und der ölige Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Fp. 126°. Ausbeute unter 10 % d. Th.



Ber.	C 40,67 %	H 6,26 %	N 7,90 %	S 18,09 %
Gef.	C 40,24 %	H 5,91 %	N 7,94 %	S 18,03 %

UV 226 nm

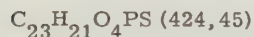
IR: 3300 (NH); 1670 (C=N); 1335, 1165 (S=O) cm^{-1}

NMR (CHCl_3 -d): 1,5 (s, 6H); 2,8 (s, 3H); 3,9 (s, 2H)

63. 5,5-Dimethyl-3-triphenylphosphoryliden-1,2-oxathiolan-4-on-2,2-dioxid (61)

a) Zu einer Lösung von 2,62 g Triphenylphosphin (0,01 Mol) in 30 ml abs. Benzol wird unter Rühren bei 0° C eine Lösung von 1,6 g Brom (0,01 Mol) in 10 ml abs. Benzol, danach eine Lösung von 2,5 g Triäthylamin (0,025 Mol) in 20 ml abs. Benzol, und schließlich eine Lösung von 1,64 g 11 (0,01 Mol) in 20 ml abs. Benzol zugetropft. Die Suspension wird noch 15 min. zum Sieden erwärmt; nach dem Abkühlen zentrifugiert man vom Triäthylammoniumbromid ab und dampft die Lösung ein. Farblose Kristalle (aus Tetrachlorkohlenstoff) vom Fp. 234°. Ausbeute fast quantitativ.

b) 1,64 g 11 (0,01 Mol) und 2,62 g Triphenylphosphin (0,01 Mol) werden in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff 1 h zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fallen farblose Kristalle, die mit dem nach a) erhaltenen Produkt identisch sind. Ausbeute 70 % d. Th.



Ber.	C 65,09 %	H 4,99 %	P 7,30 %	S 7,55 %
Gef.	C 64,78 %	H 4,95 %	P 7,54 %	S 7,53 %

UV: 227, 257 nm
 IR: 1620 (C=C); 1305, 1130 (S=O) cm⁻¹
 NMR (CHCl₃-d): 1,7 (s, 6H); 7,7 (m, 15H)

64. 4-Carboxymethylen-5,5-dimethyl-3-triphenylphosphoryliden-1,2-oxathiolan-2,2-dioxid (62)

1,64 g 11 (0,01 Mol) und 3,48 g Carbäthoxymethylen-triphenyl-phosphoran³¹⁾ (0,01 Mol) werden in 50 ml abs. Benzol 6 h unter Rückfluß erwärmt. Beim Abkühlen fallen farblose Kristalle (aus Benzol) vom Fp. 247°. Ausbeute 75 % d. Th.

C₂₅H₂₃O₅PS (466,49)

Ber.	C 64,37 %	H 4,97 %	P 6,64 %	S 6,87 %
Gef.	C 64,30 %	H 4,92 %	P 6,62 %	S 6,83 %

UV: 262 nm
 IR: 1600 (C=O); 1300 (C=O, S=O) cm⁻¹
 NMR (CHCl₃-d): 1,4 (s, 6H); 4,9 (s, 1H); 5,1 (s, 1H); 7,8 (m, 15H)

65. 3-Carbäthoxy-5,5-dimethyl-4-methoxy-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (63)

Herstellung aus 12 und überschüssiger Diazomethanolösung analog 16. Farblose Kristalle (aus Äther/ - 50°) vom Fp. 44°. Ausbeute quantitativ.

C₉H₁₄O₆S (250,27)

Ber.	C 43,19 %	H 5,64 %	S 12,81 %
Gef.	C 43,40 %	H 5,56 %	S 12,67 %

UV: 231 nm
 IR: 1720 (C=O); 1625 (C=C); 1340, 1140 (S=O) cm⁻¹
 NMR (CHCl₃-d): 1,4 (t, 3H); 1,7 (s, 6H); 4,3 (m, 5H)

66. 3-Carbäthoxy-5,5-dimethyl-4-methylamino-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (64)

1 g 63 wird in 10 ml 33 % Äthanol. Methylaminlösung 1 h unter Rückfluß erwärmt. Beim Abkühlen der Lösung fallen farblose Kristalle (aus Äthanol) vom Fp. 106°. Ausbeute 65 % d. Th.

$C_9H_{15}NO_5S$ (249, 28)

Ber.	C 43,36 %	H 6,07 %	N 5,62 %	S 12,86 %
Gef.	C 43,33 %	H 5,97 %	N 5,52 %	S 12,77 %

UV: 271 nm

IR: 3300, 3220 (NH); 1670 (C=O); 1330, 1135 (S=O) cm^{-1}

NMR ($CHCl_3$ -d): 1,3 (t, 3H); 1,8 (s, 6H); 3,1 (d, 3H); 4,3 (q, 2H)

67. 4-Methoxy-3-phenyl-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (65)

Herstellung aus 13 und überschüssiger Diazomethanlösung analog 16. Farblose Kristalle (aus Äther) vom Fp. 113°. Ausbeute quantitativ.

$C_{10}H_{10}O_4S$ (226, 25)

Ber.	C 53,09 %	H 4,46 %	S 14,17 %
Gef.	C 52,87 %	H 4,51 %	S 14,19 %

UV: 255 nm

IR: 1645 (C=C); 1320, 1145 (S=O) cm^{-1}

NMR ($CHCl_3$ -d): 3,8 (s, 3H); 5,0 (s, 2H); 7,6 (m, 5H)

68. 5,5-Dimethyl-4-methoxy-3-phenyl-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (66)

Herstellung aus 15 und überschüssiger Diazomethanlösung analog 16. Farblose Kristalle (aus Äther) vom Fp. 130°. Ausbeute quantitativ.

$C_{12}H_{14}O_4S$ (254, 30)

Ber.	C 56,68 %	H 5,55 %	S 12,61 %
Gef.	C 56,44 %	H 5,64 %	S 12,68 %

UV: 228, 267 nm

IR: 1670 (C=C); 1335, 1135 (S=O) cm^{-1}

NMR ($CHCl_3$ -d): 1,7 (s, 6H); 3,6 (s, 3H); 7,5 (m, 5H)

69. 5-Dimethylaminomethylen-4-methoxy-3-phenyl-5H-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (67)

0,5 g 65 werden in 10 ml DMFA (Dimethylformamid-dimethylacetal) 2 h unter

Rückfluß zum Sieden erhitzt, die Lösung unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Gelbe Kristalle vom Fp. 141⁰.

Ausbeute 35 % d. Th.

$C_{13}H_{15}O_4S$ (281, 33)

Ber. C 55,50 % H 5,37 % N 4,98 % S 11,40 %

Gef. C 55,33 % H 5,29 % N 4,85 % S 11,23 %

UV: 241, 345 nm

IR: 1675 (C=C); 1325, 1120 (S=O) cm⁻¹

NMR (CHCl₃-d): 3,0 (s, 6H); 3,6 (s, 3H); 6,0 (s, 1H); 7,5 (m, 5H)

70. 2-Methansulfonyl-o-nitrozimtsäureäthylester (68)

2,75 g Kaliumsalz des (2'-Nitrophenyl)-2-oxo-propionsäureäthylester³³⁾

(0,01 Mol) wird in 20 ml Äther suspendiert, und eine Lösung von 1,14 g Methansulfonsäurechlorid (0,01 Mol) in 20 ml Äther zugetropft.

Die Suspension wird solange bei Raumtemperatur gerührt, bis der Niederschlag fast weiß geworden ist (ca. 5 h). Dann wird vom Ungelösten abfiltriert, die äther. Lösung mit Wasser gewaschen, und nach Trocknen über Natriumsulfat eingedampft. Gelbe Kristalle (aus Äthanol) vom Fp. 92⁰. Ausbeute 60 % d. Th.

$C_{12}H_{13}NO_7S$ (315, 30)

Ber. C 45,67 % H 4,16 % N 4,44 % S 10,17 %

Gef. C 45,97 % H 4,23 % N 4,37 % S 9,83 %

UV: 334 nm

IR: 1740 (C=O); 1350, 1140 (S=O) cm⁻¹

NMR (CHCl₃-d): 1,4 (t, 3H); 3,3 (s, 3H); 4,4 (q, 2H); 7,9 (m, 5H)

71. Herstellung der Sulfonsäureamide 69 - 79

Zu einer Lösung von 0,1 Mol des entsprechenden, frisch destillierten α - Aminosäureesters und 15 g Triäthylamin (0,15 Mol) in 200 ml Äther wird unter Rühren bei der jeweils angeg. Temperatur eine Lösung von 0,1 Mol des Sulfonsäurechlorids in 200 ml^{+) Äther getropft, wobei Triäthylammoniumchlorid aus-}

+) Im Falle von Phenylmethansulfonsäurechlorid eine gesättigte Lösung (ca. 500 ml Äther)

fällt. Die Suspension wird noch die angegebene Zeit bei 20° C gerührt, dann der Niederschlag abfiltriert und mit Äther ausgewaschen. Die äther. Lösung wird einmal mit 300 ml 1N-Salzsäure, dann einmal mit 300 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, eingedampft, und der Rückstand evtl. wie angeg. umkristallisiert.

72. Phenylmethansulfonamido-essigsäureäthylester (69)

Aus 10,3 g Glycinäthylester und 19,0 g Phenylmethansulfonsäurechlorid bei 20°. 1 h rühren. Farblose Kristalle (aus Methanol) vom Fp. 50°. Ausbeute 76 % d. Th.



Ber. C 51,35 % H 5,88 % N 5,44 %

Gef. C 51,58 % H 5,73 % N 5,47 %

UV: 210, 257 nm

IR: 3270 (NH); 1745 (C=O); 1310, 1135 (S=O) cm⁻¹

NMR (CHCl₃-d): 1,3 (t, 3H); 3,7 (d, 2H, nach D₂O s); 4,2 (m, 4H); 4,85 (s, 1H, D₂O); 7,4 (s, 5H)

73. 2-(Phenylmethansulfonamido)-2-methyl-propionsäureäthylester (70)

Aus 13,1 g 2-Methyl-alaninäthylester und 19,0 g Phenylmethansulfonsäurechlorid bei 20°. 1 h rühren. Farblose Kristalle (aus Äther) vom Fp. 77°. Ausbeute 65 % d. Th.



Ber. C 55,11 % H 6,05 % N 4,94 %

Gef. C 54,88 % H 6,14 % N 4,74 %

UV: 218, 258 nm

IR: 3250 (NH); 1730 (C=O); 1310, 1132 (S=O) cm⁻¹

NMR (CHCl₃-d): 1,2 (t, 3H); 1,4 (d, 6H); 4,1 (m, 4H); 4,9 (s, 1H, D₂O); 7,25 (s, 5H)

74. [(N-Methyl)-methansulfonamido] -essigsäureäthylester (71)

Aus 11,7 g Sarkosinäthylester und 11,4 g Methansulfonsäurechlorid bei 20°. 12 h rühren. Farblose Kristalle (aus Äther/- 50°) vom Fp. 35°. Ausbeute 50 % d. Th.

$C_6H_{13}NO_4S$ (195,24)

Ber. C 36,91 % H 6,71 % N 7,17 %

Gef. C 36,98 % H 6,61 % N 7,18 %

UV: 227 nm

IR: 1745 (C=O); 1335, 1135 (S-O) cm^{-1}

NMR ($CHCl_3$ -d): 1,3 (t, 3H); 3,0 (s, 6H); 4,2 (m, 4H)

75. 2- [(N-Methyl)-methansulfonamido] -propionsäureäthylester (72)

Aus 13,1 g 2-Methylamino-propionsäureäthylester und 11,4 g Methansulfonsäurechlorid bei 20°. 12 h rühren. Farbloses Öl, bei 0,02 Torr nicht unzersetzt destillierbar. Ausbeute 55 % d. Th.

$C_7H_{15}NO_4S$ (209,26)

Ber. C 40,18 % H 7,23 % N 6,69 % S 15,32 %

Gef. C 40,35 % H 7,05 % N 6,65 % S 15,31 %

UV: 225 nm

IR: 1745 (C=O); 1335, 1145 (S=O) cm^{-1}

NMR ($CHCl_3$ -d): 1,4 (m, 6H); 2,9 (d, 6H); 4,3 (q, 2H); 4,8 (q, 1H)

76. 2- [(N-Methyl)-methansulfonamido] -2-methyl-propionsäureäthylester (73)

Aus 14,5 g 2-Methylamino-2-methyl-propionsäureäthylester⁴⁴⁾ und 11,4 g Methansulfonsäurechlorid bei 20°. 12 h rühren. Farbloses Öl, bei 0,02 Torr nicht unzersetzt destillierbar. Ausbeute 50 % d. Th.

$C_8H_{17}NO_4S$ (223,29)

Ber. C 43,04 % H 7,67 % N 6,27 % S 14,36 %

Gef. C 43,07 % H 7,58 % N 6,06 % S 14,41 %

UV: 227 nm
 IR: 1735 (C=O); 1325, 1135 (S=O) cm^{-1}
 NMR (CHCl_3 -d): 1,2 (t, 3H); 1,5 (s, 6H); 2,8 (d, 6H); 4,1 (q, 2H)

77. [(N-Methyl)-carbäthoxymethansulfonamido]-essigsäureäthylester (74)

Aus 11,7 g Sarkosinäthylester und 18,6 g Chlorsulfonylessigsäureäthylester⁴⁵⁾ bei -50° . 1 h rühren. Gelbliches Öl, $\text{Kp}_{0,07} 153^\circ$. Ausbeute 70 % d. Th.

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}_6\text{S}$ (267,30)

Ber.	C 40,44 %	H 6,41 %	N 5,24 %	S 11,99 %
Gef.	C 40,47 %	H 6,28 %	N 5,28 %	S 11,66 %

UV: 228 nm
 IR: 1735, 1750 (C=O); 1345, 1145 (S=O) cm^{-1}
 NMR (CHCl_3 -d): 1,3 (m, 6H); 3,1 (s, 3H); 4,2 (m, 8H)

78. 2- [(N-Methyl)-carbäthoxymethansulfonamido]-propionsäureäthylester (75)

Aus 13,1 g 2-Methylamino-propionsäureäthylester und 18,6 g Chlorsulfonylessigsäureäthylester⁴⁵⁾ bei -50° . 1 h rühren. Gelbliches Öl, $\text{Kp}_{0,03} 138^\circ$. Ausbeute 65 % d. Th.

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_6\text{S}$ (281,33)

Ber.	C 42,69 %	H 6,80 %	N 4,98 %	S 11,40 %
Gef.	C 42,40 %	H 6,50 %	N 5,04 %	S 11,45 %

UV: 226 nm
 IR: 1735, 1745 (C=O); 1345, 1145 (S=O) cm^{-1}
 NMR (CHCl_3 -d): 1,4 (m, 9H); 3,0 (s, 3H); 4,1 (s, 2H); 4,3 (m, 4H); 4,7 (q, 1H)

79. 2- [(N-Methyl)-carbäthoxymethansulfonamido] -2-methyl-propion-
säureäthylester (76)

Aus 14,5 g 2-Methylamino-2-methyl-propionsäureäthylester ⁴⁴⁾ und 18,6 g
Chlorsulfonylessigsäureäthylester ⁴⁵⁾ bei - 50°. 1 h rühren. Gelbliches Öl,
Kp_{0,05} 137°. Ausbeute 55 % d. Th.

C₁₁H₂₁NO₆S (295, 35)

Ber.	C 44,73 %	H 7,17 %	N 4,74 %	S 10,85 %
Gef.	C 44,57 %	H 7,01 %	N 4,72 %	S 10,52 %

UV: 227 nm

IR: 1755, 1735 (C=O); 1345, 1145 (S=O) cm⁻¹

NMR (CHCl₃-d): 1,2 (m, 6H); 1,3 (s, 6H); 2,95 (s, 3H); 4,0 (m, 6H)

80. [(N-Methyl)-phenylmethansulfonamido] -essigsäureäthylester (77)

Aus 11,7 g Sarkosinäthylester und 19,0 g Phenylmethansulfonsäurechlorid bei
20°. 1 h rühren. Farblose Kristalle (aus Methanol) vom Fp. 48°. Ausbeute 75 %
d. Th.

C₁₂H₁₇NO₄S (271, 33)

Ber.	C 53,12 %	H 6,32 %	N 5,16 %
Gef.	C 53,18 %	H 6,59 %	N 4,77 %

UV: 226, 260 nm

IR: 1745 (C=O); 1335, 1140 (S=O) cm⁻¹

NMR (CHCl₃-d): 1,3 (t, 3H); 2,85 (s, 3H); 3,0 (s, 2H); 4,25 (s, 2H); 4,4 (q, 2H);
7,4 (s, 5H)

Anmerkung

Setzt man unter gleichen Bedingungen 0,1 Mol Sarkosinäthylester-hydrochlorid,
0,1 Mol Phenylmethansulfonsäurechlorid und 0,2 - 0,3 Mol Triäthylamin um, so
kann fast quantitativ trans-Stilben isoliert werden.

UV: 227 nm
 IR: 1735 (C=O); 1325, 1135 (S=O) cm^{-1}
 NMR (CHCl_3 -d): 1, 2 (t, 3H); 1, 5 (s, 6H); 2, 8 (d, 6H); 4, 1 (q, 2H)

77. [(N-Methyl)-carbäthoxymethansulfonamido]-essigsäureäthylester (74)

Aus 11,7 g Sarkosinäthylester und 18,6 g Chlorsulfonylessigsäureäthylester⁴⁵⁾
 bei - 50°. 1 h rühren. Gelbliches Öl, $\text{Kp}_{0,07}$ 153°. Ausbeute 70 % d. Th.

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}_6\text{S}$ (267, 30)

Ber.	C 40,44 %	H 6,41 %	N 5,24 %	S 11,99 %
Gef.	C 40,47 %	H 6,28 %	N 5,28 %	S 11,66 %

UV: 228 nm
 IR: 1735, 1750 (C=O); 1345, 1145 (S=O) cm^{-1}
 NMR (CHCl_3 -d): 1, 3 (m, 6H); 3, 1 (s, 3H); 4, 2 (m, 8H)

78. 2- [(N-Methyl)-carbäthoxymethansulfonamido]-propionsäureäthylester (75)

Aus 13,1 g 2-Methylamino-propionsäureäthylester und 18,6 g Chlorsulfonylessigsäureäthylester⁴⁵⁾ bei - 50°. 1 h rühren. Gelbliches Öl, $\text{Kp}_{0,03}$ 138°. Ausbeute 65 % d. Th.

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_6\text{S}$ (281, 33)

Ber.	C 42,69 %	H 6,80 %	N 4,98 %	S 11,40 %
Gef.	C 42,40 %	H 6,50 %	N 5,04 %	S 11,45 %

UV: 226 nm
 IR: 1735, 1745 (C=O); 1345, 1145 (S=O) cm^{-1}
 NMR (CHCl_3 -d): 1, 4 (m, 9H); 3, 0 (s, 3H); 4, 1 (s, 2H); 4, 3 (m, 4H); 4, 7 (q, 1H)

79. 2- [(N-Methyl)-carbäthoxymethansulfonamido] -2-methyl-propion-
säureäthylester (76)

Aus 14,5 g 2-Methylamino-2-methyl-propionsäureäthylester ⁴⁴⁾ und 18,6 g Chlorsulfonylessigsäureäthylester ⁴⁵⁾ bei - 50°. 1 h rühren. Gelbliches Öl, $Kp_{0,05}$ 137°. Ausbeute 55 % d. Th.

$C_{11}H_{21}NO_6S$ (295, 35)

Ber.	C 44,73 %	H 7,17 %	N 4,74 %	S 10,85 %
Gef.	C 44,57 %	H 7,01 %	N 4,72 %	S 10,52 %

UV: 227 nm

IR: 1755, 1735 (C=O); 1345, 1145 (S=O) cm^{-1}

NMR ($CHCl_3$ -d): 1,2 (m, 6H); 1,3 (s, 6H); 2,95 (s, 3H); 4,0 (m, 6H)

80. [(N-Methyl)-phenylmethansulfonamido] -essigsäureäthylester (77)

Aus 11,7 g Sarkosinäthylester und 19,0 g Phenylmethansulfonsäurechlorid bei 20°. 1 h rühren. Farblose Kristalle (aus Methanol) vom Fp. 48°. Ausbeute 75 % d. Th.

$C_{12}H_{17}NO_4S$ (271, 33)

Ber.	C 53,12 %	H 6,32 %	N 5,16 %
Gef.	C 53,18 %	H 6,59 %	N 4,77 %

UV: 226, 260 nm

IR: 1745 (C=O); 1335, 1140 (S=O) cm^{-1}

NMR ($CHCl_3$ -d): 1,3 (t, 3H); 2,85 (s, 3H); 3,0 (s, 2H); 4,25 (s, 2H); 4,4 (q, 2H); 7,4 (s, 5H)

Anmerkung

Setzt man unter gleichen Bedingungen 0,1 Mol Sarkosinäthylester-hydrochlorid, 0,1 Mol Phenylmethansulfonsäurechlorid und 0,2 - 0,3 Mol Triäthylamin um, so kann fast quantitativ trans-Stilben isoliert werden.

81. 2- [(N-Methyl)-phenylmethansulfonamido] -propionsäureäthylester (78)

Aus 13,1 g 2-Methylamino-propionsäureäthylester und 19,0 g Phenylmethan-sulfonsäurechlorid bei 20°. 1 h rühren. Farblose Kristalle (aus Äthanol) vom Fp. 42°. Ausbeute 80 % d. Th.



Ber.	C 54,72 %	H 6,71 %	N 4,91 %	S 11,23 %
Gef.	C 54,84 %	H 6,66 %	N 5,02 %	S 11,27 %

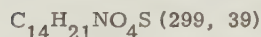
UV: 228, 258 nm

IR: 1735 (C=O); 1330, 1140 (S=O) cm⁻¹

NMR (CHCl₃-d): 1,2 (m, 6H); 2,8 (s, 3H); 4,5 (m, 5H); 7,4 (s, 5H)

82. 2- [(N-Methyl)-phenylmethansulfonamido] -2-methyl -propionsäure-
äthylester (79)

Aus 14,5 g 2-Methylamino-2-methyl-propionsäureäthylester ⁴⁴⁾ und 19,0 g Phenylmethansulfonsäurechlorid bei 20°. 1 h rühren. Farblose Kristalle (aus n-Butanol) vom Fp. 40°. Ausbeute 75 % d. Th.



Ber.	C 56,17 %	H 7,07 %	N 4,68 %
Gef.	C 56,28 %	H 6,96 %	N 4,62 %

UV: 227, 258 nm

IR: 1735 (C=O); 1330, 1160 (S=O) cm⁻¹

NMR (CHCl₃-d): 1,4 (m, 9H); 2,4 (s, 3H); 4,2 (m, 4H); 7,3 (s, 5H)

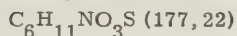
83. Herstellung der 1,2-Thiazolidin-4-on-1,1-dioxide 80 - 84

In einer Lösung von 0,0055 Mol Natriumäthylat in 75 ml wasserfreiem Äthanol werden 0,005 Mol der entsprechenden Verbindung 69 - 79) gelöst und 2 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird über eine stark saure Säule gegeben und am Rotavapor zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird

entweder schichtchromatographisch (vergl. S. 84) gereinigt oder aus dem angeg. Lösungsmittel umkristallisiert, wobei im Falle von 73 und 76 - 79 die Sultame erhalten werden.

84. 2,3,3-Trimethyl-1,2-thiazolidin-4-on-1,1-dioxid (80)

Aus 1,12 g 73. Farblose Kristalle (aus Äthanol) vom Fp. 76°. Schwach rote FeCl₃-Reaktion. Ausbeute 60 % d. Th.



Ber.	C 40,67 %	H 6,26 %	N 7,90 %	S 18,09 %
Gef.	C 40,34 %	H 6,12 %	N 7,95 %	S 17,95 %

UV: 225 nm

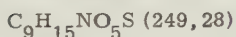
IR: 1765 (C=O); 1315, 1115 (S=O) cm⁻¹

NMR (CHCl₃-d): 1,5 (s, 6H); 2,9 (s, 3H); 3,9 (s, 2H, D₂O)

pKs: 4,65 (extrapoliert aus Wasser/Äthanol-Gemischen)

85. 5-Carbäthoxy-4-hydroxy-2,3,3-trimethyl-4-1,2-thiazolin-1,1-dioxid (81)

Aus 1,48 g 76. Kristalle (aus Äthanol/Äther). Vom Fp. 90°. Rote FeCl₃-Reaktion. Ausbeute 55 % d. Th.



Ber.	C 43,37 %	H 6,07 %	N 5,62 %	S 12,86 %
Gef.	C 43,50 %	H 6,07 %	N 5,85 %	S 12,46 %

UV: 255 nm

IR: 3420 (OH); 1730 (Keto-C=O); 1640 (C=O); 1620 (C=C); 1320, 1125 (S=O) cm⁻¹

NMR (CHCl₃-d): 1,4 (m, 9H); 2,7 (s, 3H); 4,3 (q, 2H); 8,0 (s, 1H, D₂O)

pKs: 4,44 (extrapoliert aus Wasser/Äthanol-Gemischen)

86. 2-Methyl-5-phenyl-1,2-thiazolidin-4-on-1,1-dioxid (82)

Aus 1,36 g 77. Nach schichtchromatographischer Reinigung (vergl. S. 84) farblose Kristalle vom Fp. 102°. Rote FeCl₃-Reaktion. Ausbeute 10 % d. Th.

$C_{10}H_{11}NO_3S$ (225, 27)

Ber. C 53,32 % H 4,92 % N 6,22 %

Gef. C 53,10 % H 5,15 % N 6,40 %

UV: 257 nm

IR: 3170 (OH); 1760 (C=O); 1670 (C=C); 1320, 1125 (S=O) cm^{-1}

NMR ($CHCl_3$ -d): 2,95 (s, 3H); 3,90 (s, 2H); 4,85 (s, 1H, D_2O); 7,4 (m, 5H)

87. 2,3-Dimethyl-5-phenyl-1,2-thiazolidin-4-on-1,1-dioxid (83)

Aus 1,41 g 78. Nach schichtchromatographischer Reinigung (vergl. S. 84) farblose Kristalle vom Fp. 124°. Rote $FeCl_3$ -Reaktion. Ausbeute 10 % d. Th.

$C_{11}H_{13}NO_3S$ (239, 29)

Ber. C 55,21 % H 5,48 % N 5,85 % S 13,40%

Gef. C 55,31 % H 6,01 % N 5,55 % S 13,13%

UV: 259 nm

IR: 1770 (C=O); 1315, 1120 (S=O) cm^{-1}

NMR ($CHCl_3$ -d): 1,5 (d, 3H); 2,8 (s, 3H); 5,0 (m, 2H nach D_2O : q, 1H); 7,5 (m, 5H)

88. 5-Phenyl-2,3,3-trimethyl-1,2-thiazolidin-4-on-1,1-dioxid (84)

Aus 1,5 g 79. Farblose Kristalle (aus Äthanol) vom Fp. 153°. Rote $FeCl_3$ -Reaktion. Ausbeute 70 % d. Th.

$C_{12}H_{15}NO_3S$ (253, 32)

Ber. C 56,90 % H 5,97 % N 5,53 %

Gef. C 56,70 % H 6,01 % N 5,56 %

UV: 253 nm

IR: 1760 (C=O); 1320, 1130 (S=O) cm^{-1}

NMR ($CHCl_3$ -d): 1,5 (s, 6H); 2,9 (s, 3H); 4,95 (s, 1H, D_2O); 7,4 (m, 5H).

NMR ($DMSO-d_6$): 1,4 (s, 6H); 2,7 (s, 3H); 7,5 (m, 5H); 8,9 (s, 1H, D_2O)

pKs: 4,20 (extrapoliert aus Wasser/Äthanol-Gemischen)

89. 5-Benzyliden-2,3,3-trimethyl-1,2-thiazolidin-4-on-1,1-dioxid (85)

Herstellung aus 1,77 g 80 (0,01 Mol) und 1,1 g Benzaldehyd (0,01 Mol) analog 52. Blaßgelbe Nadeln (aus Äthanol) vom Fp. 92°. Ausbeute 80 % d. Th.

$C_{13}H_{15}NO_3S$ (265,33)

Ber.	C 58,85 %	H 5,70 %	N 5,30 %	S 12,08 %
Gef.	C 58,82 %	H 5,70 %	N 5,24 %	S 12,28 %

UV: 323 nm

IR: 1730 (C=O); 1615 (C=C); 1300, 1145 (S=O) cm^{-1}

NMR ($CHCl_3$ -d): 1,4 (s, 6H); 2,8 (s, 3H); 7,6 (m, 6H)

90. 5-Dimethylaminomethylen-2,3,3-trimethyl-1,2-thiazolidin-4-on-1,1-dioxid (86)

Herstellung aus 1 g 80 und überschüssigem DMFA analog 40 b. Farblose Kristalle (aus Äthanol) vom Fp. 162°. Ausbeute 75 % d. Th.

$C_9H_{16}N_2O_3S$ (232,30)

Ber.	C 46,53 %	H 6,94 %	N 12,06 %	S 13,80 %
Gef.	C 46,64 %	H 6,95 %	N 11,73 %	S 13,67 %

UV: 305 nm

IR: 1680 (C=O); 1625 (C=C, C=N?); 1355, 1145 (S=O) cm^{-1}

NMR ($CHCl_3$ -d): 1,4 (s, 6H); 2,8 (s, 3H); 3,5 (d, 6H); 7,5 (s, 1H)

91. 4-Methoxy-5-phenyl-2,3,3-trimethyl-4-1,2-thiazolin-1,1-dioxid (87)

Herstellung aus 84 und überschüssiger Diazomethanlösung analog 16. Farblose Kristalle (aus Äther) vom Fp. 48°. Ausbeute quantitativ.

$C_{13}H_{17}NO_3S$ (267,35)

Ber.	C 58,41 %	H 6,41 %	N 5,24 %
Gef.	C 58,69 %	H 6,19 %	N 5,02 %

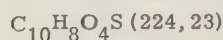
UV: 227, 268 nm

IR: 1650 (C=C); 1325, 1140 (S=O) cm^{-1}

NMR ($DMSO-d_6$): 1,3 (s, 6H); 2,6 (s, 3H); 3,5 (s, 3H); 7,5 (s, 5H)

92. 4-Benzyliden -1,3-oxathiolan-5-on-3,3-dioxid (88) ⁴⁰⁾

1,92 g 4-Benzyliden-1,3-thioxolan-5-on ⁴⁰⁾ (0,01 Mol) werden in 10 ml Chloroform gelöst, und bei - 15° tropfenweise mit einer Lösung von 3,45 g 3-Chlorbenzoesäure (0,02 Mol) in 70 ml Chloroform versetzt. Nach 24stündigem Stehen wird mit Bicarbonatlösung ausgeschüttelt, die Chloroformphase über Natriumsulfat getrocknet, und auf ca. 20 ml eingeeengt. Beim Kühlen fallen farblose Kristalle (aus Äthanol) vom Fp. 196°. Ausbeute 35 % d. Th. (Bei weiterem Einengen fällt 89.)



Ber. C 53,57 % H 3,60 % S 14,30 %

Gef. C 53,46 % H 3,75 % S 14,15 %

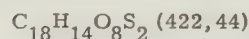
UV: 222, 311 nm

IR: 1770 (C=O); 1330, 1130 (S=O) cm⁻¹

NMR (DMSO-d₆): 5,6 (s, 2H); 7,8 (m, 5H); 8,4 (s, 1H)

93. Bis-(1-Carboxy-2-phenyl-äthenyl)-disulfon (89)

Herstellung aus 1,92 g 4-Benzyliden-1,3-oxathiolan-5-on ⁴⁰⁾ (0,01 Mol) und 6,0 g 3-Chlor-perbenzoesäure (0,035 Mol) bei Raumtemp. analog 88. Aus dem Abdampfrückstand farblose Kristalle (aus Äthanol) vom Fp. 153°. Ausbeute 90 % d. Th.



Ber. C 51,18 % H 3,34 % S 15,18 %

Gef. C 51,09 % H 3,58 % S 14,98 %

UV: 221, 273 nm

IR: 2800 (OH); 1680 (C=O); 1580 (C=C); 1300, 1140 (S=O) cm⁻¹

NMR (DMSO-d₆): 7,2 - 8,2 (m, 12H); 13,3 (s, 2H, D₂O)

94. 2-Sulfin-zimtsäure (90)

1 g 88 wird in 10 ml 1N-Natronlauge bis zur Auflösung gekocht, die Lösung nach dem Abkühlen mit 6N-Salzsäure angesäuert, und mit Chloroform ausge-

schüttelt. Beim Einengen fallen aus der Chloroformlösung weiße Kristalle vom Fp. 140° (Zers.) (aus Chloroform). Ausbeute 25 % d. Th.

$C_9H_8O_4S$ (212, 21)

Ber. C 51,00 % H 3,78 % S 15,10 %

Gef. C 50,84 % H 3,52 % S 15,24 %

UV: 269 nm

IR: 2800 (OH); 1700 (C=O); 1060 (S-O) cm^{-1}

NMR (DMSO- d_6): 7,6 (m, 7H, nach D_2O 6H); 13,3 (s, 1H, D_2O)

95. 2-Sulfinio-zimtsäuremethylester (91)

1,12 g 88 (0,005 Mol) werden in eine Lösung von 0,115 g Natrium (0,005 Mol) in 20 ml Methanol eingetragen, die Lösung unter vermindertem Druck stark eingengt und mit Wasser und Äther versetzt. Aus der wässrigen Phase fällt das Rohprodukt beim Ansäuern mit 6N-Salzsäure aus. Es wird mit Äther ausgeschüttelt und die Lösung nach Trocknen über Natriumsulfat stark eingengt. Beim Kühlen erhält man farblose Kristalle vom Fp. 120° (Zers.) (aus Äther). Ausbeute 70 % d. Th.

$C_{10}H_{10}O_4S$ (226, 25)

Ber. C 53,09 % H 4,46 % S 14,17 %

Gef. C 53,10 % H 4,46 % S 14,02 %

UV: 223, 270 nm

IR: 2920 (OH); 1710 (C=O); 1070 (S-O) cm^{-1}

NMR ($CHCl_3$ -d): 3,9 (s, 3H); 7,5 (m, 5H); 8,0 (s, 1H); 8,2 (s, 1H, D_2O)

96. 2,3-Diphenyl-1,3-thiazolidin-4-on-1,1-dioxid (92) ⁴¹⁾

a) Aus Benzylidenanilin und Keten in flüssigem Schwefeldioxid ⁴¹⁾.

b) Durch Oxidation von 2,3-Diphenyl-1,3-thiazolidin-4-on ^{42), 43)} mit Kaliumpermanganat in Essigsäure ⁴¹⁾.

c) Herstellung aus 2,55 g 2,3-Diphenyl-1,3-thiazolidin-4-on (0,01 Mol) und 3,45 g 3-Chlorperbenzoesäure (0,02 Mol) analog 88. Farblose Kristalle (aus Acetonitril) vom Fp. 180° (Lit. 181°). Ausbeute 85 % d. Th.

$C_{15}H_{13}NO_3S$ (287, 34)

Ber.	C 62,70 %	H 4,56 %	N 4,87 %	S 11,16 %
Gef.	C 62,40 %	H 4,78 %	N 5,04 %	S 10,98 %

UV: 236, 256 nm

IR: 1700 (C=O); 1330, 1135 (S=O) cm^{-1}

NMR ($CHCl_3$ -d): 4,0 (s, 2H); 6,0 (s, 1H); 7,3 (m, 10H)

97. 5-Dimethylaminomethylen-2,3-diphenyl-1,3-thiazolidin-4-on-1,1-dioxid (93)

Herstellung aus 1 g 92 und überschüssigem DMFA analog 40 b. Farblose Kristalle (aus Acetonitril) vom Fp. 220°. Ausbeute 75 % d. Th.

$C_{18}H_{18}N_2O_3S$ (342, 42)

Ber.	C 63,14 %	H 5,30 %	N 8,18 %	S 9,36 %
Gef.	C 63,05 %	H 5,11 %	N 8,22 %	S 9,22 %

UV: 226, 294 nm

IR: 1670 (C=O); 1625 (C=C); 1370, 1150 (S=O) cm^{-1}

NMR ($CHCl_3$ -d): 3,5 (d, 6H); 6,0 (s, 1H); 7,4 (m, 10H); 7,8 (s, 1H)

98. 5-Benzyliden-2,3-diphenyl-1,3-thiazolidin-4-on-1,1-dioxid (94)

Herstellung aus 2,87 g 92 (0,01 Mol) und 1,1 g Benzaldehyd (0,01 Mol) analog 52. Farblose Kristalle (aus Äthanol) vom Fp. 205° (Zers.). Ausbeute 80 % d. Th.

$C_{22}H_{17}NO_3S$ (375, 45)

Ber.	C 70,38 %	H 4,56 %	N 3,73 %	S 8,54 %
Gef.	C 70,00 %	H 4,51 %	N 3,81 %	S 8,72 %

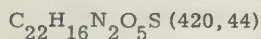
UV: 231, 312 nm

IR: 1700 (C=O); 1620 (C=C); 1320, 1150 (S=O) cm^{-1}

NMR (DMSO- d_6): 6,95 (s, 1H); 7,7 (m, 16H)

99. 5-(4-nitro-benzyliden)-2,3-diphenyl-1,3-thiazolidin-4-on-1,1-dioxid (95)

Herstellung aus 2,87 g 92 (0,01 Mol) und 1,51 g p-Nitro-benzaldehyd (0,01 Mol) analog 52. Gelbe Kristalle (aus Essigsäure) vom Fp. 151⁰. Ausbeute 85 % d.Th.



Ber.	C 62,85 %	H 3,84 %	N 6,66 %	S 7,63 %
------	-----------	----------	----------	----------

Gef.	C 63,02 %	H 3,85 %	N 6,78 %	S 7,99 %
------	-----------	----------	----------	----------

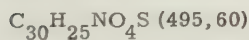
UV: 232,307 nm

IR: 1700 (C=O); 1630 (C=C); 1530, 1350 (NO₂); 1320, 1150 (S=O) cm⁻¹

NMR (DMSO-d₆): 7,0 (s, 1H); 7,4 (s, 1H); 8,3 (m, 14H)

100. 2,3-Diphenyl-5(1',3'-diphenyl-3'oxo-propyl)-thiazolidin-4-on-1,1-dioxid (96)

2,87 g 89 (0,01 Mol) und 2,08 g Benzalacetophenon (0,01 Mol) werden in 100 ml Benzol gelöst, und eine Lösung von 0,23 g Natrium (0,01 Mol) in 5 ml wasserfreiem Methanol zugegeben. Das Gemisch wird eine Woche bei Raumtemperatur gerührt, dann 1 ml Eisessig zugesetzt, und mit Wasser ausgeschüttelt. Die Benzolphase wird über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Auf Zugabe von Äther fallen gelbe Kristalle (aus Petroläther) vom Fp. 105⁰ (Zers.). Ausbeute 30 % d. Th.



Ber.	C 72,71 %	H 5,08 %	N 2,83 %	S 6,47 %
------	-----------	----------	----------	----------

Gef.	C 72,76 %	H 5,11 %	N 2,78 %	S 6,51 %
------	-----------	----------	----------	----------

UV: 245 nm

IR: 1715, 1695 (C=O); 1340, 1130 (S=O) cm⁻¹

NMR (CHCl₃-d): 4,0 (m, 2H); 4,5 (m, 2H); 7,5 - 8,0 (m, 21H)

LITERATUR

- 1) L.J. Haynes, J.R. Plimmer, Quart. Rev. 14, 292 (1960)
- 2) H.D. Stachel u. K.K. Harigel, Arch. Pharmaz. 302, 654 (1969)
- 3) T.P.C. Mulholland, R. Foster u. D.B. Haydock, J. Chem. Soc. 1972, 2121
- 4) G. Cilento, Chem. Rev. 60, 147 (1960)
- 5) W. Moffitt, Proc. Roy. Soc. A 200, 409 (1950)
- 6) H.P. Koch u. W. Moffitt, Trans. Faraday Soc. 47, 7 (1951)
- 7) F. Arndt u. C. Martius, Liebigs Ann. Chem. 499, 228 (1932)
- 8) R. Gompper, Chem. Ber. 93, 187 (1960)
- 9) B. Eistert, Chem. Ber. 87, 92, 108 (1954)
- 10) F. Klages, Chem. Ber. 99, 1704 (1966)
- 11) F. Arndt, Chem. Ber. 59, 1074 (1926)
- 12) W. Walter u. H.L. Weidemann, Liebigs Ann. Chem. 685, 29 (1965)
- 13) W. Truce, W. Bannister u. R. Knospe, J. Org. Chem. 27, 2821 (1962)
- 14) G. Schwarzenbach u. E. Feldner, Helv. Chim. Acta 27, 1701 (1944)
- 15) E. Fehnel, J. Amer. Chem. Soc. 77, 4241 (1955)
- 16) C.T. Abichandani u. S.K.K. Jatkar, C.A. 33, 3662 (1939)
- 17) C.W. Waller, J. Amer. Chem. Soc. 74, 4978 (1952)
- 18) R. Eastman u. R.M. Wagner, J. Amer. Chem. Soc. 71, 4089 (1949)
- 19) L.J. Haynes u. A.H. Stanners, J. Chem. Soc. 1956, 4103
- 20) R.B. Woodward u. R.H. Eastman, J. Amer. Chem. Soc. 68, 2229 (1946)
- 21) A. Gero, J. Org. Chem. 19, 1960 (1954)
- 22) J.H. Helberger, Liebigs Ann. Chem. 565, 22 (1949)

- 23) E. Goethals, Meded. Vlaamse Chem. Veren. 21, 1 (1959)
- 24) M. Regitz, Chem. Ber. 98, 36 (1965)
- 25) W. Mosher, J. Org. Chem. 35, 2109 (1970)
- 26) D. Klamann, Monatsh. Chem. 83, 1398 (1952)
- 27) H. Suhr, Chem. Ber. 96, 1720 (1963)
- 28) J.B. Lee, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3440 (1966)
- 29) L. Horner u. H. Oediger, Chem. Ber. 91, 437 (1958)
- 30) G. Wittig, Angew. Chem. 68, 501 (1956)
- 31) O. Isler, Helv. Chim. Acta 40, 1242 (1957)
- 32) K. Dimroth u. C. Reichardt, Liebigs Ann. Chem. 661, 1 (1963), Fortschr. chem. Forsch. 11, 1 (1968)
- 33) W. Wislicenus, Liebigs Ann. Chem. 436, 42 (1924)
- 34) W.D. Kumler, J. Amer. Chem. Soc. 60, 859 (1938)
- 35) W. Baker u. K.D. Grice, J. Chem. Soc. 1943, 241
- 36) E.R. Jones u. M.C. Whiting, J. Chem. Soc. 1949, 1419
- 37) R.W. Herbert u. E.L. Hirst, Biochem. J. 29, 1881 (1935)
- 38) J.F. King u. T. Durst, Can. J. Chem. 44, 819 (1966)
- 39) W.E. Truce u. R.W. Campbell, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3599 (1966)
- 40) M. Nishio u. T. Ito, Agr. Biol. Chem. 29, 728 (1965)
- 41) A. de Souza Gomes u. M.M. Joullié, J. Heterocyc. Chem. 6, 729 (1969)
- 42) H. Erlenmeyer, Helv. Chim. Acta 30, 1329 (1947)
- 43) A.R. Surrey, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2911 (1947)
- 44) Nelson J. Leonhard, J. Amer. Chem. Soc. 72, 3643 (1950)
- 45) R. Vieillefosse, Bull. Soc. Chim. Franc. 1947, 351
- 46) J.B. Hendrickson u. M.L. Maddox, Tetrahedron 20, 449 (1964)

LEBENS LAUF

Gustav Alfons Drasch	geboren am 11. 4. 1944 in Pähl als Sohn des Apothekers Gustav Drasch und seiner Ehefrau Karolina, geb. Vogt
Schulbildung	1950 - 1954 Volksschule an der Rotbuchen- straße, München 1954 - 1963 Oberrealschule München-Pasing (Max-Planck-Gymnasium)
Reifeprüfung	17. 7. 1963 in München
Apothekenpraktikum	Aug. 1963 - Juli 1965, Allacher-Apotheke, München, Apotheker Gustav Drasch
Pharmazeutische Vorprüfung	22. 9. 1965 in München
Studium der Pharmazie	WS 1965/66 - SS 68 Universität München
Pharmazeutisches Staatsexamen	8. November 1968 Universität München
Kandidatenzeit	Nov. 1968 - Febr. 1969 Allacher-Apotheke, München März 1969 - Sept. 1969 Rosen-Apotheke, München
Aprobation	10. Okt. 1972, Bay. Staatsministerium des Innern, München
Promotion	Seit Okt. 1969 in München unter Anleitung von Professor Dr. H. -D. Stachel. Seit April 1970 Verwalter einer wissen- schaftlichen Assistentenstelle.

